

**Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales**

**Mecanismo y cinética de  
electropolimerización de PEDOT en  
diversos sistemas electroquímicos en  
medios acuosos**

**TESIS**

**Que presenta  
Erika Gómez Buendía**

**Para obtener el grado de  
Maestra en Ciencias e Ingeniería de  
Materiales**

**Director  
Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé**

## INDICE

Agradecimientos .....	4
Índice de símbolos y abreviaturas .....	5
Índice de figuras .....	7
Resumen .....	11
Introducción.....	12
Antecedentes y estado del arte .....	15
I.    Polímeros conductores.....	15
II.    Conductividad.....	15
III.    Monómeros heterocíclicos .....	16
III.I Poli-(3,4-etilen-dioxitiofeno) .....	17
III.I.I Electroquímica y electrocatálisis del PEDOT.....	17
IV.    Las $\beta$ -ciclodextrina .....	18
V.    Electropolimerización.....	19
V.1 Técnicas electroquímicas.....	19
VI.    El mecanismo de electropolimerización .....	20
VII.    Modelos de nucleación y crecimiento.....	22
VII.1 Modelo de Scharifker y Mostany.....	22
VII.2 Método que involucran convección forzada .....	23
VII.2.1 Modelo de Richard G. Compton y colaboradores.....	24
V.III Antecedentes del PEDOT .....	24
Justificación .....	26
Objetivos.....	26
Objetivo general .....	26
Objetivos particulares: .....	27
Hipótesis .....	28
Capítulo I Formación electroquímica de PEDOT en condiciones estáticas en el sistema: ..	29
CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> .....	29
1.1    Desarrollo experimental.....	29
1.1.1    Reactivos .....	29
1.1.2    Aparatos y equipos .....	29
1.2 Resultados.....	29
1.2.1 Estudio potenciodinámico .....	29

1.2. 1 Estudio potencioestático.....	32
Capítulo II Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el electrodeposición de PEDOT en el sistema: .....	38
CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> .....	38
2.1 Desarrollo experimental.....	38
2.1.1 Reactivos .....	38
2.1.2 Aparatos y equipos .....	38
2.2 Resultados.....	38
2.2.1 Estudio potenciodinámico .....	38
2.2.2 Estudio potencioestático.....	39
Capítulo III Complejo de inclusión de la $\beta$ -ciclodextrina con el 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT).....	46
3.1 Desarrollo experimental .....	46
3.1.1 Estudio espectrofotométrico .....	46
3.1.2 Estudio de concentración.....	46
3.1.3 Estudio espectrofotométrico de EDOT con $\beta$ -CD.....	46
3.2 Resultados.....	47
Capítulo IV Electropolimerización del PEDOT a partir del complejo de inclusión EDOT-B-CD en el sistema: .....	53
CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 0.01M $\beta$ -CD .....	53
4.1Desarrollo experimental .....	53
4.2Resultados.....	53
4.2.1Estudio potenciodinámico .....	53
4.2.2Estudio potencioestático .....	55
CAPÍTULO V Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el electrodeposición de PEDOT a partir del complejo de inclusión EDOT- $\beta$ -CD en el sistema.....	58
CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 0.01 M $\beta$ -CD .....	58
5.1 Desarrollo experimental .....	58
5.2 Resultados.....	58
5.2.1 Estudio potenciodinámico .....	58
5.2.2 Estudio potencioestático.....	60
5.2.3 Caracterización microscopía del complejo de inclusión .....	67
PEDOT- $\beta$ -CD .....	67
Conclusiones Generales.....	69
Referencias .....	70
Perspectivas a futuro.....	73

## Agradecimientos

Esta tesis se realizó bajo la dirección del Dr. Manuel Eduardo Palomar Pardavé, Nivel III del SNI, profesor investigador del Departamento de Materiales, División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco, al cual quiero expresar mi más sincero agradecimiento por todos estos años de enseñanza en mi formación de investigadora.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, de México por la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios a nivel maestría. Así como a la Rectoría, Departamento de Materiales y al laboratorio interdisciplinario de electroquímica de materiales (LIEM) de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco por los apoyos económicos otorgados para reactivos, material y equipos durante mis estudios.

Quiero agradecer la Dra. Silvia Corona Avendaño y al Dr. Jorge Iván Aldana García por el apoyo brindado a lo largo del proyecto, sus conocimientos y aportaciones al proyecto. Además quiero agradecer a mi familia mi papá Juan y mi mamá Lorena por su inmenso cariño, comprensión y apoyo, a mis hermanos Gustavo, Antonio, Mariela y mi pequeño Leo a todos ellos por estar al pendiente de mí, hacerme reír con sus bromas y brindarme su infinito amor.

A ti Danny que me has demostrado que la vida puede ser muy difícil y aun así seguir adelante, gracias por tu apoyo

Le quiero agradecer a todas las personas que conforman el laboratorio interdisciplinario de electroquímica de materiales (LIEM) sé que soy difícil pero de tratar, gracias por su paciencia y apoyo.

## Índice de símbolos y abreviaturas

Abreviatura	Descripción	Unidades
A	velocidad de nucleación	$\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$
B	parámetro de optimización	
c	concentración de masa de la especie electroactiva	$\text{mol cm}^{-3}$
C	la capacitancia de la doble capa	
CV	Carbón Vítreo	
D	coeficiente de difusión de la especie electroactiva	$\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
EDOT	3,4- etilendioxitiofeno	
$\delta$	espesor de la capa de difusión	cm
F	constante de Faraday	$96,485\text{C mol}^{-1}$
E	representa el potencial aplicado en todas las perturbaciones	
j	densidad de corriente	$\text{mAcm}^{-2}$
$j_0$	compensación de corriente	$\text{mAcm}^{-2}$
Kg	representa la constante de velocidad de crecimiento del núcleo	$(\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1})$
M	masa molar de la especie electroactiva	$\text{g mol}^{-1}$
$N_0$	densidad de número de sitios activos en el electrodo	núcleo $\text{cm}^{-2}$
PC	Polímero conductor	
PEDOT	poli- 3,4- etilendioxitiofeno	
V	viscosidad cinemática	$\text{cm}^3\text{s}^{-1}$
$\rho$	densidad de la especie depositada	$\text{g cm}^{-3}$
$R_s$	es la resistencia de la solución	
t	tiempo	s
z	Número estequiométrico de electrones transferidos	
$\beta$ -CD	Beta-ciclodextrina	
$J_{ad}$	Densidad de corriente asociada a la adsorción del	

	monómero	
$j_{3D-FC}$	Densidad de corriente crecimiento tridimensional limitado por la convección forzada	
$j_{3D-CD}$	Densidad de corriente crecimiento tridimensional limitado por la difusión	
$j_{2D-LI}$	Densidad de corriente Nucleación bidimensional	
$j_{total}$	densidad de corriente total	
$j_{2D}$	nucleación instantánea 2D limitada por la incorporación de oligómeros	
$\theta$	grado de recubrimiento de la película bidimensional conductora de PEDOT	
$j_{oxi}(t)$	densidad de corriente debida a la oxidación del EDOT sobre la superficie limpia del electrodo	
$j_{2Di-LI}$	Densidad de corriente por un proceso de nucleación 2D instantánea	
$j_{2Dp-LI}$	Densidad de corriente por un proceso nucleación 2D progresiva	
$\nu$	viscosidad cinemática del H <sub>2</sub> O	cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>

# Índice de figuras

<b>Figura 1.</b> Estructura de bandas en los polímeros conjugados después del dopado. ....	16
<b>Figura 2.</b> Estructura del poli 3,4- etilendioxitiofeno (PEDOT) .....	17
<b>Figura 3.</b> Estructuras químicas de: $\beta$ -ciclodextrina .....	18
<b>Figura 4.</b> Diagramas esquemáticos de las curvas I vs t. a) formación de monocapa con nucleación instantánea, b) formación de monocapa con nucleación progresiva, c) nucleación tridimensional y proceso de crecimiento, d) sistema que involucra la adsorción del producto. ....	20
<b>Figura 5.</b> Transitorio potenciostático de corriente generado con la ec. (11), que describe el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión. ....	23
<b>Figura 6.</b> Transitorio potenciostático de corriente obtenido a condiciones de convección forzada conforme a la ecuación (12). ....	24
<b>Figura 7.</b> a) Voltamperogramas cíclicos (50 ciclos) obtenidos en el sistema CV / 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 0.01 M EDOT. En todos los casos el barrido de potencial comenzó -0.8 V en dirección anódica a una velocidad de 100 mVs <sup>-1</sup> . El inserto de la figura a) es el blanco de 0.1 M HClO <sub>4</sub> . b) Comparación de voltamperogramas correspondientes al primer (línea sólida) y último (línea punteada) ciclo del inciso a).....	30
<b>Figura 8.</b> Variación de la densidad de carga anódica durante la oxidación del EDOT en función del número de ciclos voltamperométricos sucesivos obtenidos en el sistema: CV/0.01 M EDOT /0.1 M HClO <sub>4</sub> .....	31
<b>Figura 9</b> Voltamperogramas cíclicos (primer ciclo) obtenidos del en sistema CV / 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 0.001 M EDOT. En todos los caso el barrido de potencial inició en -500 mV en dirección anódica a diferentes velocidades de barrido indicadas en la Figura. El recuadro muestra la variación de la corriente del primer pico anódico ( $i_{pa}$ ) como una función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. La línea continua es la resultante de la regresión lineal de los datos experimentales. ....	32
<b>Figura 10.</b> Familia de transitorios potenciostáticos obtenidos en el sistema CV/ 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> en condiciones hidroestáticas, en todos los casos el salto de potencial comenzó en -500mV hasta diferentes valores de potencial indicados.....	33
<b>Figura 11.</b> Comparación entre transitorios potenciostáticos experimentales obtenidos a partir del sistema CV / 0.01 EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> . Se impone un potencial inicial de -500 mV y se realiza el salto a los potenciales mostrados en las gráficas y el obtenido mediante ajuste no lineal de la ecuación (I.6) a los datos experimentales.....	35
<b>Figura12.</b> Comparación entre transitorios experimentales (verde) obtenido durante la oxidación de EDOT en el sistema CV/0.01M EDOT, 0.1M HClO <sub>4</sub> , al imponer un salto de potencial de -0.5V hasta el mostrado en las gráficas y el teórico (azul) obtenidas mediante el ajuste no lineal de la ecuación (I.6). Las contribuciones individuales debidas a la adsorción (puntos rojos) y a la nucleación 3D limitada por la difusión (puntos morados) de la densidad de corriente total también se muestran.....	36
<b>Figura13</b> Variación de la densidad de carga asociada a cada transitorio potenciostático experimental. ....	36
<b>Figura 14.</b> Comparación de los coeficiente de difusión del sistema CV/ 0.01M EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> a diferentes potenciales .....	37

<b>Figura 15.</b> Comparación de los voltamperogramas cíclicos (50 ciclos) obtenidos a 50 rpm (negra) y a 200 rpm (azul) para el sistema CV/0.01 M EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> . El recuadro superior muestra la variación de la densidad de carga (Q) en la zona de oxidación asociada a los voltamperogramas en función al número de ciclos.....	39
<b>Figura 16.</b> Familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos del sistema CV/ 0.01M de EDOT 0.1HClO <sub>4</sub> para los distintos potenciales con una velocidad de rotación de 50 rpm mostrados (izquierda). Densidad de corriente con respecto a los transitorios mostrados (derecho). ....	40
<b>Figura 17.</b> Comparación entre transitorios potencioestáticos experimentales obtenidos a partir del sistema CV / 0.01 EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> . Se impone un potencial inicial de -500 mV y se realiza el salto a los potenciales mostrados en las gráficas y el obtenido mediante ajuste no lineal de la ecuación (II.8) a los datos experimentales.....	41
<b>Figura 18.</b> Comparación entre un transitorio experimental (morado) obtenido durante la oxidación de EDOT en el sistema CV/0.01M EDOT, 0.1M HClO <sub>4</sub> al imponer un salto de potencial desde -500mV hasta los correspondiente en la Figura y su correspondiente curva teórica (azul) obtenidas mediante ajustes no lineal de la ecuación (II.8) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales de la densidad de corriente total.....	42
<b>Figura 19.</b> Comparación del grado de cobertura en función del tiempo sobre la superficie del electrodo, de la película fina conductora del EDOT ( $\theta$ ) a velocidad de rotación (50rpm) con diferentes potenciales, como se indica en la Figura, el inserto es una acercamiento de la misma gráfica. ....	43
<b>Figura 20.</b> Familia de transitorios potencioestáticos en el sistema CV/ 0.01M EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> con un potencial fijo de 1600 mV a diferente velocidades de rotación. En todos los casos el salto de potencial inició en -500 mV.....	44
<b>Figura 21.</b> Comparación entre un transitorio experimental (morado) obtenido durante la oxidación de EDOT en el sistema CV/0.01M EDOT, 0.1M HClO <sub>4</sub> al imponer un salto de potencial desde -500mV hasta los 1160mV correspondiente a cada velocidad y su correspondiente curva teórica (azul) obtenidas mediante ajustes no lineal de la ecuación (II.8) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales de la densidad de corriente total.....	44
<b>Figura 22.</b> Comparación del grado de cobertura en función del tiempo sobre la superficie del electrodo, de la película fina conductora del EDOT ( $\theta$ ) a diferentes velocidades de rotación en el sistema CV/0.01M EDOT, 0.1M HClO <sub>4</sub> .....	45
<b>Figura 23.</b> Espectro de absorción de una solución 1x10 <sup>-4</sup> M EDOT. ....	47
<b>Figura 24</b> Espectros de absorción del EDOT 1x10 <sup>-4</sup> M a diferentes concentraciones de $\beta$ -CD (1x10 <sup>-5</sup> a 3x10 <sup>-4</sup> M).....	48
<b>Figura 25.</b> Gráfico de log ( $A_{\lambda=253nm}$ ) vs log ( $\beta$ -CD)/[EDOT]) obtenidos de los datos de la Figura 16. ....	49
<b>Figura 26.</b> Diagrama de distribución para las especies del EDOT como función del p $\beta$ -CD, construido con la constante de formación calculada por SQUAD.....	50
<b>Figura 27</b> Coeficientes de absortividad calculados por SQUAD .....	51



<b>Figura 28.</b> Comparación de los espectros de absorción obtenidos experimentalmente ( $\circ$ ) y teóricamente (—) a valores de $p\beta$ -CD de a) $p\beta$ -CD <sub>total</sub> = 3.20 y $p\beta$ -CD <sub>calculado</sub> = 3.28 y b) $p\beta$ -CD <sub>total</sub> = 4.10 y $p\beta$ -CD <sub>calculado</sub> = 4.39.....	52
<b>Figura 29.</b> Voltamperogramas cíclicos (primer ciclo) obtenidos del en sistema CV / 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 0.001 M EDOT. En todos los caso el barrido de potencial inició en -500 mV en dirección anódica a diferentes velocidades de barrido indicadas en la Figura. El recuadro muestra la variación de la corriente del primer pico anódico ( $i_{p1}$ ) como una función de la velocidad de barrido. La línea continua es la resultante de la regresión lineal de los datos experimentales. ....	52
<b>Figura 30.</b> Comparación de voltamperogramas cíclicos (primer ciclos) obtenidos en el sistema CV / 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 0.01 M EDOT con diferentes concentraciones de $\beta$ -CD 0 M (línea negra) y 0.001 M (línea azul). En los dos casos el barrido de potencial comenzó en -0.8 V en dirección anódica a una velocidad de 100 mVs <sup>-1</sup> . ....	54
<b>Figura 31.</b> Voltamperogramas cíclicos (20 ciclos) obtenidos en el sistema CV / 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 0.01 M EDOT, 0.001 M $\beta$ -CD. En todos los casos el barrido de potencial comenzó en -0.5 V, en dirección anódica a una velocidad de 100 mVs <sup>-1</sup> . La grafica superior muestra los voltamperogramas correspondientes al primer (color negro) y último (color azul) ciclo. ....	54
<b>Figura 32.</b> Transitorios potencioestáticos de corriente experimentales obtenidos en el sistema CV / 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 0.01 M EDOT, 0.001 M $\beta$ -CD. al imponer un salto de potencial desde -0.5 V hasta los indicados en la Figura. ....	56
<b>Figura 33.</b> Comparación del transitorio potencioestático de corriente experimental obtenido a 1.57 y 1.60 V (puntos) y el teórico (línea roja) generado mediante el ajuste no lineal del modelo propuesto .....	56
<b>Figura 34.</b> Se muestran las tres contibuciones a 1.57V, una que es controlada por una proceso de adsorción (línea sólida) y una nuclacion 2D instantánea (línea punteada morada) y una nuclación 2D progresiva (línea punteada azul).....	57
<b>Figura 35.</b> Comparación de voltamperogramas cíclicos estático (línea sólida) y a 100rpm (línea punteada) obtenidos en el sistema CV / 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 0.01 M EDOT, $\beta$ -CD 0.01 M. En los dos casos el barrido de potencial comenzó en -0.5 V en dirección anódica a una velocidad de 100 mVs <sup>-1</sup> . ....	59
<b>Figura 36.</b> En ambos gráficos se muestra la variación de la densidad de carga (Q) en la zona de oxidación (lado derecho) y la zona de reducción (lado izquierdo) asociada a los voltamperogramas en función número de ciclos. ....	60
<b>Figura 37.</b> Familia de transitorio potencioestático de corriente para el complejo de inclusión de EDOT- $\beta$ -CD en el sistema CV/EDOT/HClO <sub>4</sub> / $\beta$ -CD al imponer diferentes valores de $\omega$ al electrodo como se indica en la Figura. En todos los casos el salto de potencial inició en -500 hasta 1700mV.....	60
<b>Figura 38.</b> Ajuste no lineal del modelo de Compton para el transitorio potencioestáticos de corriente a 450 rpm a diferentes potenciales en el sistema CV/ EDOT/HClO <sub>4</sub> / $\beta$ -CD con la ecuación V.7.....	62
<b>Figura 39.</b> Ajuste no lineal del transitorio potencioestático de corriente con la ec.8. Se muestran las dos contibuciones a 200 rpm una que es controlada por una proceso de adsorción (línea sólida) y una nucleación 3D (línea punteada). ....	63

<b>Figura 40.</b> Densidades de carga (Q) calculadas para cada transitorio en el sistema CV/ EDOT/HClO <sub>4</sub> /β-CD para los diferentes potenciales mostrados con una velocidad de rotación de 450 rpm .....	63
<b>Figura 41.</b> Comparación del grosor de la capa de difusión en la función de la velocidad angular, obtenidos a partir de los parámetros de los ajustes no lineales de la ecuación (V.7), a diferentes potenciales.....	64
<b>Figura 42.</b> Comparación del coeficiente de difusión en la función de la velocidad angular, obtenidos a partir de los parámetros de los ajustes no lineales de la ecuación (V.7), a diferentes potenciales. ....	65
<b>Figura 43.</b> Comparación de la densidad numérica de sitios activos en función de la velocidad angular, obtenidos a partir de los parámetros de los ajustes no lineales de acuerdo a la ecuación (V.7). ....	65
<b>Figura 44.</b> Velocidad de nucleación en función de la velocidad angular, obtenida a partir de los parámetros de los ajustes no lineales de acuerdo a la ecuación (V.7).....	66
<b>Figura 45:</b> Análisis composicional por medio de SEM: superficie de CV limpia (izquierdo), deposición del PEDOT obtenido de una cronoamperometría con un salto de potencial de -0.5 1.17 V a 250 rpm (derecho) .	67
<b>Figura 46.</b> Imágenes SEM de la superficie de CV sin modificar (a), PEDOT diferentes magnitudes: 1000x (b), 2000x (c) y 5000x (c).....	68

## Resumen

En este trabajo se presenta la polimerización electroquímica de poli (3, 4 etilendioxiotiofeno) PEDOT en medios acuosos, se estudió con el fin de establecer una relación entre las condiciones de síntesis y de los mecanismos de crecimiento de la película polimérica en condiciones hidrostáticas e hidrodinámicas, se formó mediante la electropolimerización del monómero usando métodos potenciodinámicos y potencioestáticos. Permitiendo obtener modelos que describen la formación de nuevas fases electroquímicas, mediante el análisis de transitorios potencioestáticos de corriente, obtenidos en las diferentes condiciones y medios que se emplearon para la experimentación.

La  $\beta$ -CD ayuda a solubilizar el EDOT en medio acuoso debido a sus propiedades hidrofílicas en la parte exterior e hidrofóbicas en su interior a su vez se formó el complejo de inclusión con una relación 1:1.

Los modelos de nucleación y crecimiento empleados para la descripción de cada familia de transitorios potencioestáticos presentan diferente contribución.

## Introducción

Los polímeros conductores (PC) constituyen una clase importante de materiales que combinan algunas de las características mecánicas de los plásticos con las propiedades eléctricas típicas de los metales. Los PC se distinguen por la presencia de enlaces simples y dobles alternantes entre átomos de carbono a lo largo de la cadena principal polimérica. El esqueleto polimérico de estos materiales puede oxidarse químicamente o electroquímicamente. Estos procesos producen centros de carga que son responsables de la conductividad eléctrica del material y de las propiedades interesantes de los PC. Las diversas aplicaciones que presentan como: diodos emisores de luz, los sensores y dispositivos electrocrómicos, electromecánicos y protección contra la corrosión.[1-3]

Entre los muchos PC interesantes que se han desarrollado en los últimos años, poli (3,4-etilendioxiotiofeno) (PEDOT) es actualmente el polímero conductor más importante debido a su alta conductividad y alta estabilidad térmica y química, lo que lo ha convertido en material de investigación en múltiples aplicaciones: diodos emisores de luz [13], dispositivos electrocrómicos[4], celdas solares, celdas de combustión y baterías de ion-litio. Las ventajas que ofrece son: el sustituyente etilendioxi en la posición 3 y 4 del anillo reduce los potenciales de oxidación del monómero y la del polímero en crecimiento, estabilizando por lo tanto su forma conductora [5]. El estado oxidado de PEDOT se destaca por su alto grado de transmisión de luz visible y estabilidad ambiental simultánea, lo cual es importante para aplicaciones industriales. Normalmente.

Las electropolimerizaciones de PEDOT se realizan generalmente en medios orgánicos debido a las muchas dificultades experimentadas cuando la electrosíntesis de poliotiofeno y sus derivados se lleva a cabo en medios acuosos. Los problemas principales surgen de la baja solubilidad de las estructuras de tiofeno en agua. A pesar de todos estos problemas, el agua sigue siendo el disolvente ideal por razones económicas y ambientales y se han realizado varias investigaciones con el objetivo de dilucidar las diferentes etapas del proceso de electropolimerización o las propiedades fisicoquímicas de las películas PEDOT en medios acuosos. Estos estudios incluyen principalmente el uso: aniónico [6], catiónicos [7], no iónicos [8], tensioactivos[9] para aumentar la solubilidad del monómero, pero algunas investigaciones han sido también dirigirse a electropolimerización del monómero en un medio acuoso sin ningún tipo de tensioactivo. [10, 11]

Consecuentemente, en este trabajo se presenta el estudio de la polimerización electroquímica del EDOT. El electrodepósito de PEDOT se estudió por la caracterización de la oxidación de su monómero, EDOT, usando métodos potenciodinámicos y potencioestáticos bajo diferentes condiciones hidrodinámicas.

Los transitorios potencioestáticos de corriente se obtuvieron empleando distintas disoluciones acuosas del monómero EDOT en presencia y en ausencia de la molécula  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD).

El análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos experimentalmente, se basan en modelos teóricos ya establecidos y otros desarrollados en la presente investigación.

Durante la electropolimerización se identificaron distintos tipos de mecanismos de nucleación de PEDOT que dependen de la composición del electrolito soporte, las variables electroquímicas del experimento y las condiciones hidrodinámicas impuestas.

El primer capítulo se muestra la electropolimerización del EDOT en el sistema carbón vítreo / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub> en condiciones hidrostáticas. Se encontró que el PEDOT se polimeriza mediante un mecanismo que involucra la presencia dos procesos: nucleación 3D limitada por la difusión y adsorción.

EL segundo capítulo se estudia el electrodeposición de EDOT en condiciones hidrodinámicas en el sistema de EDOT en el sistema el sistema carbón vítreo / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub>.

En el tercer capítulo se estudió la formación del complejo de inclusión entre la  $\beta$ -CD y EDOT por medio de la técnica UV-Visible para obtener la relación molecular de dicho complejo, además de su constante de formación.

En el cuarto capítulo se muestra la electropolimerización del complejo de inclusión entre la  $\beta$ -CD y EDOT. Se encontró que el mecanismo que describe la formación potencioestática del complejo involucra procesos de nucleación 2D instantánea y progresiva.

En el quinto capítulo se estudia el electrodeposición del complejo de inclusión entre  $\beta$ -CD y EDOT en condiciones hidrodinámicas. Se describe el mecanismo de formación potencioestática en distintas condiciones hidrodinámicas.

A continuación se muestran los sistemas reportados en la tesis, como también los modelos cinéticos utilizados para el análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente correspondientes para cada sistema.

## Sistema

<b>1</b>	CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub>
<b>2</b>	CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO <sub>4</sub> , 0.01M $\beta$ -CD

## MODELOS

<b>Sistema</b>	<b>Condiciones hidrodinámicas</b>	<b>Modelo cinemático</b>
<b>1</b>	sin rotación	$j_{total}(t) = j_{ad}(t) + j_{3D-CD}(t)$

1	Convención forzada	$j_{total}(t) = j_{oxi}(t) + j_{2D}(t) + j_{PEDOT}(t)$
2	Sin rotación	$J_{total}(t) = J_{ad}(t) + J_{2D-LI}(t)$
2	Convención forzada	$J_{total}(t) = j_{ad}(t) + j_{3D-FC}(t)$

# Antecedentes y estado del arte

## I. Polímeros conductores

Los polímeros conductores o materiales sintéticos (PCs) son macromoléculas compuestas en general por átomos de carbono, hidrogeno y otros heteroátomos como N y S. [12, 13] al igual que los polímeros comunes, tienen en su estructura un gran número de unidades repetidas llamadas monómeros, pero a diferencia de éstos, tienen la propiedad de conducir electricidad. En general, la conductividad eléctrica resulta de la presencia de portadores de carga generados por la oxidación o reducción de la cadena polimérica (proceso conocido como dopado) y de la habilidad de estos portadores para moverse a través de la estructura de enlaces  $\pi$  conjugados. [4-6[1]]

La historia de los PC comienza en el año de 1862 cuando Letheby reporta un producto azul en la oxidación de anilina en una disolución de ácido sulfúrico. Los PCs fueron predichos teóricamente por Pople y Walmsley en 1962, quienes propusieron la posibilidad de que un defecto en el poli (acetileno) pudiese ser móvil, y, si éste estaba cargado, fuera responsable de la conductividad eléctrica. Después Weiss y sus colaboradores reportaron, en una serie de publicaciones de 1963, la alta conductividad del pirrol oxidado con yodo y describieron el efecto del tipo de conductividad (tipo n o p). [2]

Un descubriendo clave fue el carácter metálico del nitruro de polisulfuro por Walatka en 1973, que se relacionó con el electrón desapareado por cada unidad S-N. Por lo tanto, los electrones pueden moverse bajo la aplicación de un campo eléctrico.

En el año de 1977 cuando los grupos de Shirakawa y Heeger/McDiarmid descubren que el poli (acetileno) al ser expuesto a vapores de yodo desarrolla altas conductividades. El estudio de este fenómeno les merece a los tres científicos el premio Nobel de Química en el año 2000. Desafortunadamente el poli(aceileno) es inestable en condiciones ambientales, lo cual redujo su investigación al campo científico .[14]

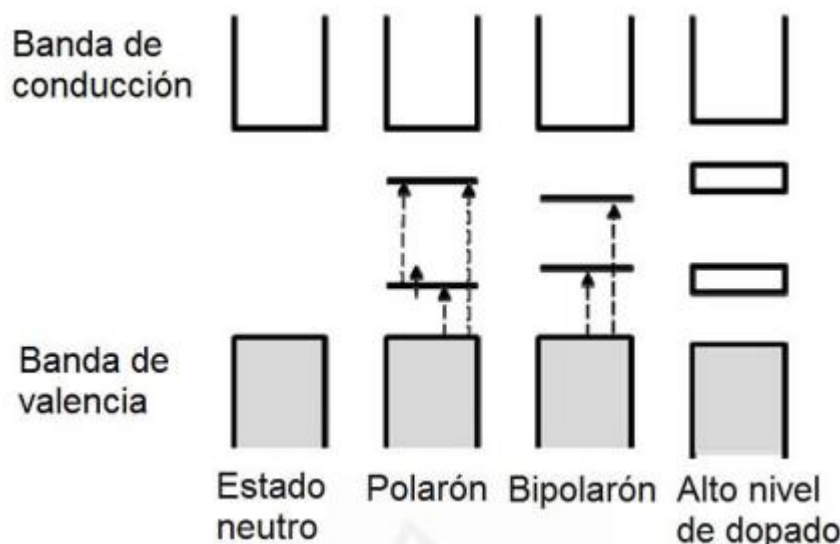
Se han realizado grandes esfuerzos para sintetizar y caracterizar nuevos polímeros conductores, modificando la composición química de los monómeros para obtener mayor estabilidad, alta conductividad y con posibles aplicaciones prácticas. Los PC más estudiados son la polianilina (PANI), politiofeno (PT) y polipirrol (PPy) ya que son estables y presentan propiedades electroquímicas. [12, 13]

## II. Conductividad

La conductividad de los polímeros conductores varía órdenes de magnitud, de acuerdo al estado de oxidación del polímero.

El modelo más extendido es el de bandas, desarrollado por la similitud de los polímeros conductores con los semiconductores inorgánicos figura 1 [15, 16] de acuerdo con este modelo, los polímeros presentan una banda de valencia y una banda de conducción que corresponde al solapamiento extendido de los orbitales  $\pi$  y  $\pi^*$ . Después de la oxidación, los polímeros conductores exhiben estados localizados cargados positivamente (es decir, huecos) dentro de la banda gab. Se dice que están localizados porque sólo se extiende a unas pocas unidades monoméricas. Estas especies eléctricas causan una perturbación estructural del hueco y modificación estructural del espacio circundante, inducida por la polarización del medio, se denomina “polaron”. Estos polarones son los responsables de la conducción de corriente eléctrica a temperatura ambiente, y se caracterizan por tener espín 1/2. Si se produce una segunda oxidación sobre el mismo polarón, se obtiene un dicatión

( $S=0$ ), asociado a una polarización local, al que se denomina “bipolaron”. Igualmente se puede reducir el polímero neutro para generar cargas negativas, aunque son muy pocos los casos donde el polímero dopado tipo-n es estable. La excitación de la banda también causa la absorción de luz visible (electrocromismo), fotoluminiscencia y propiedades ópticas.[17]



**Figura 1.** Estructura de bandas en los polímeros conjugados después del dopado.

Sin embargo este modelo no pudo explicar algunos hechos experimentales, como la caída de conductividad a altos niveles de carga y el transporte de carga entre cadenas poliméricas, ya que éstas no son infinitamente largas. En varias ocasiones, el comportamiento electroquímico de los polímeros conductores se ha atribuido al aumento de desorden en las cadenas poliméricas, que generan sitios no equivalentes en el interior de los PC. [5, 15, 18]

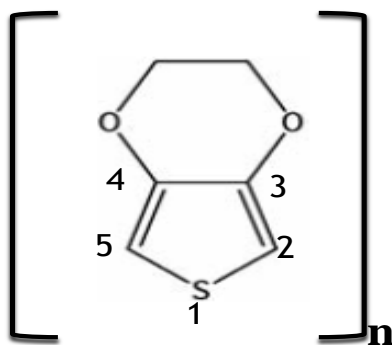
### III. Monómeros heterocíclicos

Los compuestos heterocíclicos son estructuras en forma de anillo que contienen distintos átomos como pueden serlo: átomos de carbono, azufre, oxígeno o nitrógeno [4]. En cambio, son compuestos homocíclicos o alicíclicos aquellos formados únicamente por átomos de carbono. Como ejemplo se encuentran el Benceno, Naftaleno, Ciclohexanol, entre otros. Dentro de los compuestos heterocíclicos están los que tienen 5 átomos. Al existir seis electrones  $\pi$  en el sistema aromático, el heteroátomo contribuye con un par de electrones al sistema, y como el ciclo está formado por un total 5 átomos, en los átomos de carbono se obtiene un promedio de electrones  $\pi$  mayor que el correspondiente al benceno, al que le corresponde uno. Estos compuestos heterocíclicos se denominan compuestos aromáticos  $\pi$  excesivos. Los ejemplos más simples de los compuestos heterocíclicos de cinco átomos son: el Pirrol, el furano y el Tiofeno. Cada uno de estos sólo tiene un heteroátomo (poseen un elemento diferente al Carbono).



### III.I Poli-(3,4-etilendioxitiofeno)

Si bien existen una gran cantidad de polímeros conductores conocidos hasta el momento, uno de los que despierta más interés es el PEDOT (Figura 2). Este polímero proveniente del 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) ha sido utilizado en gran cantidad de aplicaciones debido a su estabilidad química, facilidad de síntesis y a sus buenas propiedades ópticas y electrónicas [5]. Desde el punto de vista químico el EDOT es un heterociclo azufrado con sus posiciones 3 y 4 bloqueadas con los grupos éter los cuales actúan como grupos protectores y determinan que la reactividad del heterociclo sea solo en las posiciones 2 y 5 (teniendo en cuenta que el átomo de azufre no presenta una gran reactividad debido a la polarización de la carga negativa sobre el átomo de azufre es baja) [24]. Esta selectividad permite que los polímeros obtenidos usando este monómero presenten un menor número de ramificaciones y una mejor estructuración que se ve reflejada tanto en la disminución de los potenciales redox del mismo[17], como en su alta estabilidad química, lo que permite que a diferencia de otros polímeros como la polianilina pueda resistir condiciones fuertemente oxidantes o reductoras. [7-9, 14]



**Figura 2.** Estructura del poli 3,4- etilendioxitiofeno (PEDOT)

#### III.I.I Electroquímica y electrocatálisis del PEDOT

La electroquímica de este polímero conductor está relacionada directamente con su proceso de síntesis y dopado. El PEDOT es un polímero que cuando se encuentra en su estado oxidado (dopado tipo p) o reducido (dopado tipo n) presenta una alta conductividad eléctrica [25]. El estado oxidado (el cual es el más estable) puede ser alcanzado mediante reacciones químicas utilizando algunos agentes oxidantes como  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{LiClO}_4$ , o compuestos de Ce [26], o utilizando técnicas electroquímicas potenciostáticas, galvanostáticas o voltamperometría cíclica. [19] Mediante este tipo de técnicas el potencial al cual es sometido el monómero puede ser variado con el propósito de alcanzar el potencial adecuado para la oxidación del mismo y el subsecuente crecimiento del polímero mediante una reacción de polimerización en cadena. Una vez el polímero es sintetizado el proceso de dopado consiste en una transferencia de carga desde el electrodo hasta la matriz polimérica acoplada con un flujo de iones y moléculas de solvente responsables de la compensación de carga al interior del mismo.[12, 13].

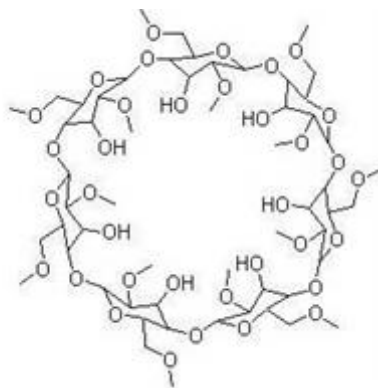
#### IV. Las $\beta$ -ciclodextrina

El EDOT es poco soluble en soluciones acuosas, el monómero EDOT presenta una baja solubilidad en agua (2.0 g/l a temperatura ambiente) [20], además en algunos casos se requiere la presencia de poliestirenosulfonato de sodio y polioxietileno-10-laurieter, estos ofrecen la ventaja de proveerle a las películas una muy alta estabilidad y conductividad, además de mejorar la solubilidad en medios acuosos.[21] Otra forma de mejorar su solubilidad es mediante el uso de surfactantes[4, 20].

En trabajos posteriores se utilizaron las ciclodextrinas para incrementar su solubilidad del EDOT; estas son oligosacáridos cíclicos, las más destacadas son:  $\alpha$ -ciclodextrina ( $\alpha$ -CD) de 6 unidades dextrina y la  $\beta$ -ciclodextrina ( $\beta$ -CD) con 7 unidades.

Las Ciclodextrinas CDs Tienen una gran facilidad de formar complejos de inclusión, esto se atribuye a su cavidad que es hidrofóbica y en la forma hidratada la CD posee un estado de alta energía, por lo que su cavidad funciona como receptor permitiéndole capturar moléculas orgánicas hidrofóbicas y compuestos inorgánicos. [5].

La  $\beta$ -ciclodextrina,  $\beta$ -CD (Figura 3), es un polisacárido cíclico de 7 miembros, cuya estructura química le proporciona un carácter hidrofílico en la parte externa (lo que permite su disolución en agua) y una matriz interna hidrofóbica. Debido a esta propiedad se pueden formar complejos de inclusión con muchas moléculas orgánicas [4], en donde una molécula huésped se aloja en la cavidad de la  $\beta$ -CD (molécula anfitrión). La formación de un complejo de inclusión ejerce un cambio en las propiedades fisicoquímicas de la molécula huésped, como son: mejoramiento de la solubilidad en especies insolubles, estabilización del huésped contra efectos degradativos de oxidación, luz visible o UV y calor, retención o liberación en forma controlada, entre otras.



**Figura 3.** Estructuras químicas de:  $\beta$ -ciclodextrina

En trabajos, Lagrost et al.[15] Han informado acerca de una estrategia de formación de complejos hospedador-huésped para la electrodeposición de materiales compuestos de politiofeno procesables de medio acuoso, utilizando  $\beta$ -ciclodextrina como el anfitrión.

Las estructuras de tiofeno son muy débilmente solubles en agua y sufren oxidación en potenciales positivos altos. Entre los derivados de politiofeno, PEDOT, que puede ser electrosintetizado ya sea en medios orgánicos o en acuosos en presencia de

poliestirenosulfonato de sodio o de polioxietileno-10-lauriléter [1, 22], tiene la ventaja de proporcionar películas altamente conductores. PEDOT exhibe notables propiedades electrocromicas y recientemente se ha utilizado en el desarrollo de diodos electroluminiscentes, la preparación de, películas transparentes anti-estáticas utilizado como soportes de catalizadores para la pila de combustible de intercambio de protones, y en condensadores electroquímicos.

## **V. Electropolimerización**

Los polímeros conductores se pueden sintetizar por vía química o electroquímica. La primera se utiliza cuando se presente obtener grandes cantidades de polímero, mientras que la vía electroquímica permite un mayor control del proceso y la caracterización posterior del comportamiento electroquímico. [1]

La electropolimerización es una valiosa técnica porque combina la polimerización y deposición, haciendo que la solubilidad del monómero aumente, permite tener un control del espesor de la película de PEDOT está se forma en la superficie del ánodo, tanto en medio acuosos como en orgánicos, pero estos últimos son perjudiciales tanto para la salud, como para el medio ambiente a comparación de los acuosos. Las propiedades de los PCs dependientes de sus morfologías y sus estructuras físicas y químicas[20]

### **V.1 Técnicas electroquímicas**

Las técnicas electroquímicas son un poderosa herramienta para la cuantificación de analitos y para la determinación de parámetros termodinámicos y cinéticos en reacciones electroquímicas, esto es, en procesos químicos heterogéneos que involucran transferencia de electrones entre una superficie de material conductor (llamada electrodo, que en general es un metal o un semiconductor) y un conductor iónico, es un disolución que contiene un electrolito soporte. Además de la transferencia de electrones y, por lo tanto, los procesos de transferencia de masa. [12]

La electropolimerización electroquímica se puede realizar por tres técnicas:

- a) Potenciodinámicas, o por voltamperometría cíclica: donde ocurre un cambio cíclico de potencial durante la deposición del polímero. La película en crecimiento cambia continuamente entre el estado neutro y el estado oxidado.
- b) Galvanostático: donde se aplica una densidad de corriente constante. Se controla la velocidad de reacción, observando un incremento de potencial durante un periodo corto de tiempo que después decae.
- c) Potenciostáticas: donde se aplica un potencial contante correspondiente a la oxidación del monómero. Se caracteriza por un cambio fuerte en la corriente y velocidad de polimerización.

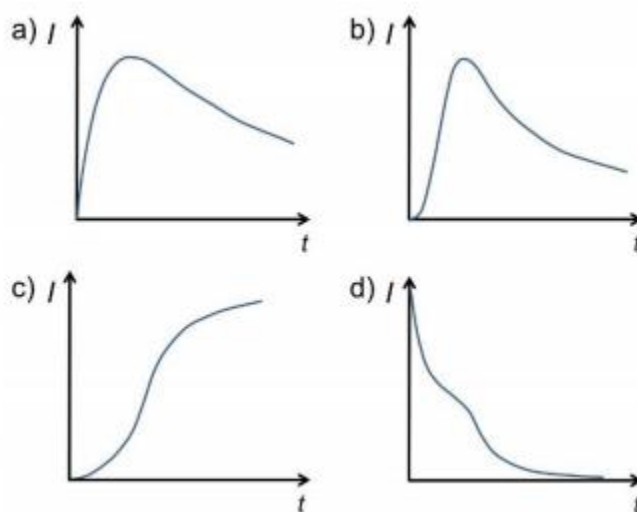
Dentro de las técnicas electroquímicas potenciodinámicas encontramos la voltamperometría cíclicas proporciona una gran cantidad de información sobre los procesos faradáicos (que involucran la transformación de una especie química en otra mediante la transferencia de carga) o no faradáicos (que involucran flujos de corriente asociados al movimiento de especies cargadas eléctricamente) [23]. La técnica consiste en la aplicación de un barrido de potenciales, normalmente lineal, entre un electrodo de trabajo y un electrodo de referencia, al tiempo que se registra la corriente que circula

entre el electrodo de referencia, al tiempo que se registra la corriente que circula entre el electrodo de trabajo y un electrodo auxiliar o contraelectrodo.

#### Cronoamperometría

En los experimentos con saltos de potencial, el potencial en electrodo de trabajo cambia instantáneamente, y se registra la respuesta corriente-tiempo o carga-tiempo. El potencial inicial,  $E_1$ , se escoge de manera que no ocurran reacciones electroquímicas. En el tiempo  $t=0$  el potencial se cambia a un nuevo valor  $E_2$ , donde ocurre la reacción electroquímica controlada, o no, por difusión.

El estudio donde los reactivos o los productos no son solubles, como es el caso de la formación de depósitos metálicos y la corrosión. Para estos sistemas se observan curvas de  $I$  vs  $t$  que involucran una zona en la que incrementa la corriente como se observa en la figura 4, es una indicación que está involucrado un proceso de nucleación. El análisis de estas gráficas implica el tratamiento de  $I$  en función de  $t^n$ , donde  $n$  depende del mecanismo de nucleación, la geometría del crecimiento de la fase, y la velocidad del paso determinante de la reacción en la formación de la fase.



**Figura 4.** Diagramas esquemáticos de las curvas  $I$  vs  $t$ . a) formación de monocapa con nucleación instantánea, b) formación de monocapa con nucleación progresiva, c) nucleación tridimensional y proceso de crecimiento, d) sistema que involucra la adsorción del producto.

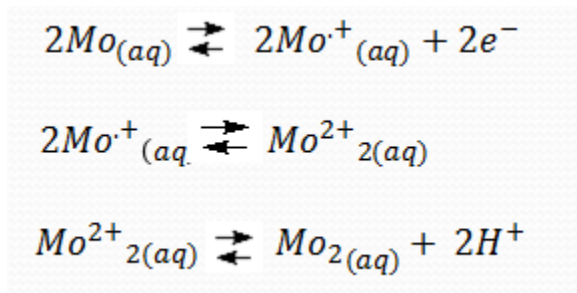
## VI. El mecanismo de electropolimerización

Se considera que la síntesis electroquímica se lleva a cabo por un proceso similar al mecanismo de reacciones en cadena por la formación de radicales libres. En este caso se genera un catión radical que se acopla otro para formar un dicatión radical. Éste último pierde dos hidrógenos, generando un dímero neutro que luego es nuevamente oxidado, propagando así la cadena. Este tipo de mecanismo es el usualmente aceptado. Sin embargo, existe evidencia de que la desprotonación es el paso limitante en el crecimiento de la cadena y que este paso se hace cada vez más difícil, puesto que al hacerse más larga la cadena existe una mayor estabilidad. [24]

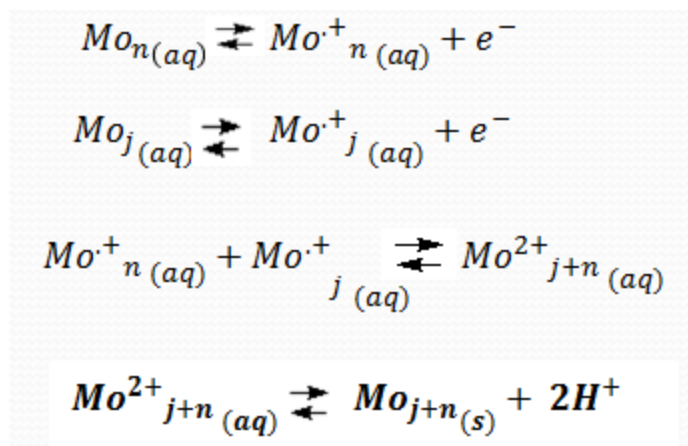
Además, debido a que los oligómeros formados tienen menor potencial de oxidación que el monómero, es más probable que se acoplen entre sí. Por lo tanto, se ha propuesto un mecanismo alternativo en el que primero ocurre la formación de oligómeros en disolución y luego la formación de un depósito, con un mecanismo en etapas de nucleación y crecimiento.

Una vía para la formación electroquímica de polímeros conductores implica dos etapas que se pueden describir de la siguiente manera[25]:

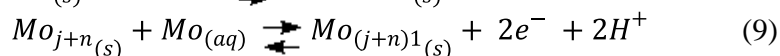
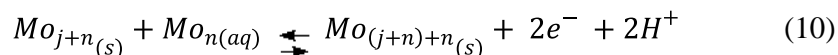
### Iniciación



### Propagación



De las ecuaciones 1 a la 8,  $Mo_{(aq)}$  representa la especie de monómero en solución,  $Mo^{\cdot+}_{(aq)}$  un radical catión formado por la oxidación del monómero y  $Mo_{2(aq)}$  son el dímero en solución,  $Mo_{n(aq)}$  son el dímero en solución,  $Mo_{n(aq)}$  y  $Mo_{j(aq)}$  representan diferentes oligómeros en solución y  $Mo_{j+n(s)}$  es un oligómero insoluble. Tengamos en



cuenta que las reacciones 9 y 10 implican el crecimiento de la película de polímero a través de la incorporación directa del monómero [26] y/o oligómeros en solución[27], lo que

implica necesariamente que los oligómeros insolubles formados se comportan como una fase conductora.

### Modelos de nucleación y crecimiento

El proceso de nucleación y crecimiento para los polímeros conductores se analiza con los modelos matemáticos descritos para la formación de depósitos metálicos. Una vez formada la región de alta densidad de oligómeros, y dependiendo de la sobresaturación alcanzada, los grupos o clusters forman depósitos en el electrodo, creando los núcleos de crecimiento. Si el número de núcleos críticos aumenta con el tiempo, siguiendo una cinética de pseudo-primer orden, la nucleación es progresiva. Si la velocidad de nucleación es rápida, y hay un número máximo de núcleos formados después de un tiempo de inducción, se dice que la nucleación es instantánea. El crecimiento subsiguiente puede ser bidimensional (2D) o tridimensional (3D). En el caso del crecimiento 3D, las velocidades de crecimiento en las direcciones paralela y perpendicular a la superficie son comparables. En el crecimiento 2D, los núcleos son usualmente discos circulares y crecen más rápido en la dirección paralela al electrodo en la dirección perpendicular. [12] En general, los polímeros conductores tienen un crecimiento 3D [13] aunque hay algunos casos en los que se ha demostrado crecimiento 2D. [14]

## VII.

### VII.1 Modelo de Scharifker y Mostany

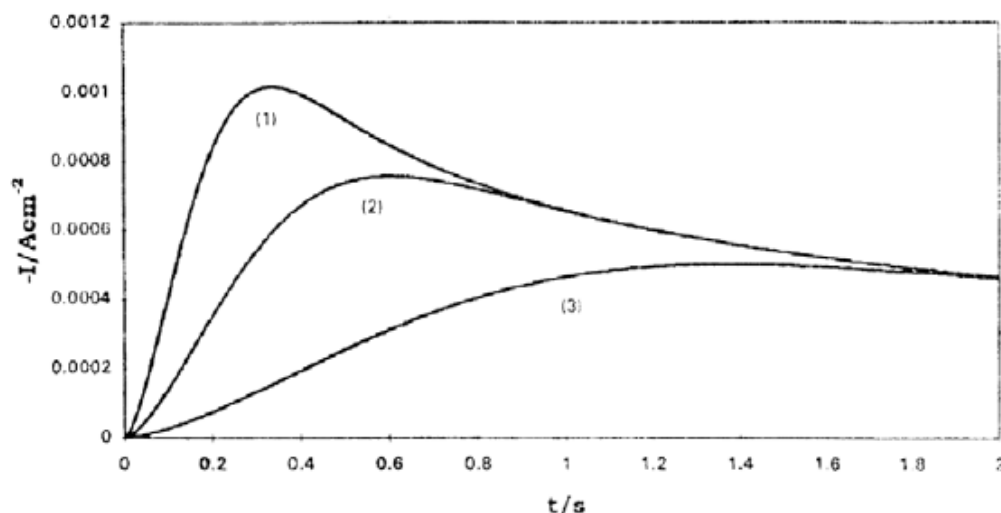
Este modelo sugiere para encontrar A y  $N_0$  por separado mediante el análisis del máximo del transitorio potencioestático de corriente, pues anteriormente se suponía que  $N_0$  dependía poco del potencial aplicado, siendo A y  $N_0$  de gran importancia para la cinética de nucleación. Generalmente los resultados experimentales proporcionan información de  $N_s$  (número máximo de núcleos que se pueden ser formados), mas no de  $N_0$  (densidad numérica de sitios activos sobre la superficie del electrodo).

Se realiza un análisis de la proyección de los campos hemisféricos difusionales sobre el plano de los electrodos. A fin de calcular los transitorios potencioestáticos de corriente, se considera el área plana equivalente a través de la cual difunde, mediante difusión lineal, la misma cantidad de materia que sería transferida a través de difusión esférica hacia los centros de crecimiento hemisférico. [25, 28]

La densidad de flujo radial de material electroactivo que atraviesa las fronteras de los campos de difusión está dada por el flujo difusivo equivalente plano al electrodo de área fraccional  $\theta = 1 - \exp\{-N_0\pi kD[t - (1 - e^{-At})]\}$ , la densidad de corriente a toda la superficie del electrodo es:

$$j = \frac{zFD^{-1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left\{ 1 - \exp \left\{ -N_0\pi kD \left[ \frac{t-(1-e^{-At})}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (11)$$

El transitorio de corriente teórico que se obtiene a partir de la ecuación (11) presenta una forma característica, que se muestra en la figura () donde es posible observar los efectos para diferentes valores A y  $N_0$ , se muestra un incremento en la velocidad de formación del depósito hasta alcanzar un máximo seguido de una caída asíntota horizontal.



**Figura 5.** Transitorio potenciostático de corriente generado con la ec. (11), que describe el proceso de nucleación 3D limitado por la difusión.

## VII.2 Método que involucran convección forzada

Hay bastantes técnicas electroquímicas en las que el electrodo se mueve respecto de la disolución. Estas involucran sistemas en los que el electrodo mismo está en movimiento (disco rotatorio, electrodos vibratorios). A los métodos que implican el transporte convectivo de masa de reactantes y productos se les denomina métodos hidrodinámicos, las ventajas de éstos métodos está en que se alcanza el estado invariante (o estable) con bastante rapidez y las mediciones se pueden realizar con gran precisión (por ejemplo, con voltímetros digitales). También, las velocidades de transferencia de masa en la superficie del electrodo en estos métodos son típicamente mayores que solo las velocidades de difusión, de forma que la contribución relativa de la transferencia de masa a la cinética de transferencia de electrones es frecuentemente pequeña. Aunque los flujos difusionales en ultramicroelectrodos con frecuencia pueden exceder aquellos de que se dispone por convección en electrodos mayores. Aun cuando puede parecer primero que la variable valiosa tiempo está perdido en los métodos convectivos al equilibrio, esto no es así, ya que el tiempo entra en el experimento como la velocidad de rotación del electrodo. Las técnicas de doble electrodo se pueden emplear para suministrar la misma clase de información que lo que hacen los métodos en las técnicas de electrodo estacionario. Estos métodos también son de interés para el monitoreo continuo de flujos de líquidos y en el tratamiento de reactores de gran escala.[28, 29]

La construcción de electrodos hidrodinámicos que proporcionan condiciones conocidas, reproducibles de transferencia de masa es más difícil que para electrodos estacionarios. Los métodos teóricos de tratamiento involucrados en estos métodos también son más difíciles e involucran la resolución de problemas hidrodinámicos (por ejemplo, determinar perfiles de velocidad de flujo de la disolución como función de las velocidades de rotación, viscosidades de la solución y densidades). El sistema más conveniente y ampliamente usado es el del electrodo de disco rotatorio. El uso de este electrodo se presenta a tratamiento teórico riguroso y es fácil de construir con una variedad de materiales para electrodo.

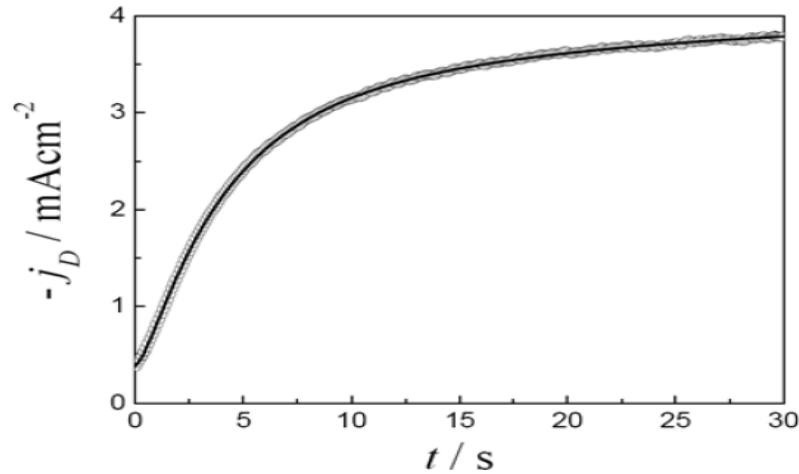
### VII.2.1 Modelo de Richard G. Compton y colaboradores

Modelos aplicables en el caso del crecimiento en 3D limitados por la difusión. Cuando existen condiciones de convección forzada no son aplicables, para ello Compton y colaboradores [30, 31], proponen una nueva ecuación para describir la nucleación controlada por la difusión de centros hemisféricos bajo condiciones de convección forzada, de manera similar a las propuestas por Schariker y mostany [25]. Se ha demostrado que los transitorios obtenidos bajo estas condiciones, deberían mostrar un crecimiento monótono del transitorio, seguida por la convergencia a un corriente límite.

Este resultado implica que la respuesta de la densidad de corriente debería mostrar un transitorio que aumente monótonamente con la densidad de corriente límite (para una especie), y que sólo depende de la fuerza de agitación externa. Una aproximación es la que se muestra en la ecuación siguiente.

$$j = C \left( 1 - \exp \left\{ -Bt^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \exp^{-At} \left[ 1 + \frac{At}{3} + \frac{(At)^2}{10} + \frac{(At)^3}{42} + \dots \right] \right) \right\} \right) + j_0 \quad (12)$$

En la cual los términos más allá de  $t^3$  se asumen despreciables. Este modelo es aplicable únicamente en condiciones de convección, a partir de dicho modelo es posible obtener transitorios potenciostáticos de corriente como el que se muestra en la figura (6).



**Figura 6.** Transitorio potenciostático de corriente obtenido a condiciones de convección forzada conforme a la ecuación (12).

## V.III Antecedentes del PEDOT

Los polímeros conductores PC también llamados polímeros electrónicamente conductores, como el poli (3,4-etilendioxitiofeno), o también conocido como PEDOT, presenta cambios en el color dependiendo del potencial aplicado, es prácticamente transparente bajo la forma de película delgada oxidada, es muy estable en el estado dopado.[5]



La polimerización electroquímica de 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) en poli sodio (estireno-4-sulfonato, NaPSS) es utilizada para mejorar la solubilidad del monómero, se han reportado estudios del crecimiento de la película polimérica EDOT, Emanuela Tamburri y colaboradores los transitorios que obtuvieron presentan un modelo descrito por contribuciones tales como nucleaciones: 3D progresiva bajo control de la difusión y controlada por la transferencia de carga. Además ellos reportan que la formación de los dos picos que se observan en las voltamperometrias cíclicas el primer pico se ha atribuido a la oxidación de monómero previamente adsorbido en el electrodo, y el otro pico se debe atribuido a la difusión de la solución a granel. [22]

En investigaciones previas se han utilizado ciclodextrinas para mejorar la solubilidad de PEDOT como es el caso de Vasantha [21] utilizo hidroxipropil- $\beta$ -ciclodextrina (HP- $\beta$ -CD) formando un complejo de inclusión se hace un estudio de UV-visible apreciando los dos hombros que se reportan más adelante en esta tesis, posteriormente, además en otro artículo[8] por ellos suponen una relación entre el EDOT y la HP- $\beta$ -CD (1:2) pero no muestran estudios para esta relación.

Recientemente se le ha dado otro enfoque en el PEDOT como lo es la nanoestructuración en nanofibras y nanocables ha aumentado rápidamente debido a la gran superficie específica de las nanofibras [32] reportando una conductividad de  $2,334 \text{ S cm}^{-1}$  siendo así un superconductor.

Se ha electropolimerizado el PEDOT en diferentes electrodos como lo son: oxido de indio estaño (ITO)[33-35], en microbalanza de cuarzo, carbón vítreo[36], platino [2] pero todos estos electrodos no se han trabajado bajo condiciones hidrodinámicas.

Existen muchas condiciones que afectan la electropolimerización, ya sea por el disolvente y la concentración, pH. Pero a pesar de esto hay otras variantes las cuales aún no han sido estudiadas tales como las condiciones hidrodinámicas.

Además hay pocos estudios que describan las primeras cadenas de oligómeros de EDOT los cuales comienzan a formar los núcleos críticos de crecimiento [22]permitiendo posteriormente conocer el mecanismo de formación que intervienen en el sistema de la electropolimerización de PEDOT[36]

## Justificación

El PEDOT exhibe excelentes propiedades: buena conductividad eléctrica, transparencia, flexibilidad, exhibe notables propiedades electrocrómicas recientemente se emplea en el desarrollo de diodos electroluminiscentes, preparación de película antiestáticas y transparentes, usado como soporte catalítico para celdas de combustibles de intercambio de protones[3, 19, 37].

Los métodos electroquímicos para sintetizar polímeros conductores ofrecen ventajas: termodinámicas y cinéticas que intervienen en su crecimiento, de los PC.

La síntesis de películas polimérica bajo diferentes condiciones hidrodinámicas, ofrece la ventaja de producir polímeros con diferentes propiedades electrocrómicas, simplemente cambiando la velocidad de flujo de la solución del monómero en la etapa de polimerización [29]

En la literatura no se han encontrado información acerca de la electropolimerización del PEDOT en condiciones hidrodinámicas, en el grupo de trabajo posteriormente se han hecho estudios de la electropolimerización de polipirrol y poli 5-amino-1,10-fenantrolina (poly5Aphen) [26, 38]. Bajo la influencia de convección forzada y estos polímeros estudiados han presentado diferentes mecanismos de formación.

El EDOT se disuelve con la  $\beta$ -CD debido a que esta mejora la solubilidad del monómero, además que no hay estudios de la formación electroquímica del complejo de inclusión entre PEDOT-  $\beta$ -CD.

## Objetivos

### Objetivo general

- ❖ Realizar estudios de la electropolimerización de PEDOT en medios hidrodinámicos y hidroestáticos usando técnicas electroquímicas para caracterizar su mecanismo y cinética.

**Objetivos particulares:**

- ❖ Estudiar las diferentes técnicas electroquímicas para la electrogeneración del polímero (voltamperometría cíclica, cronoamperometría)
- ❖ Determinar la nucleación del monómero al igual que su crecimiento mediante el uso de modelos de nucleación y crecimiento.
- ❖ Determinar el efecto en el proceso de polimerización al variar las condiciones hidrodinámicas (velocidad de rotación).
- ❖ Caracterizar la superficie de la película formada SEM
- ❖ Determinar el mecanismo y la cinética de la formación electroquímica del poli (3,4-etilenodioxitiofeno) en condiciones hidroestáticas e hidrodinámicas en presencia de  $\beta$ -CD.

## *Hipótesis*

Es posible describir el proceso de nucleación y crecimiento del poli (3,4-etilendioxiotifeno) bajo diferentes condiciones hidrodinámicas mediante modelos físico-matemático que describan los transitorios potencioestáticos de corriente experimentalmente.

Ajustar a un modelo de cinética el proceso de nucleación y crecimiento en un medio acuoso con  $\beta$ -ciclodextrina, en condiciones hidrodinámicas durante la electropolimerización del polímero conductor PEDOT.

# Capítulo I Formación electroquímica de PEDOT en condiciones estáticas en el sistema:

CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub>

## 1.1 Desarrollo experimental

### 1.1.1 Reactivos

Las disoluciones acuosas se obtuvieron a partir de: 0.01 M de EDOT (Sigma-Aldrich, pureza 97%), 0.1 M HClO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, pureza 70%). Las disoluciones se prepararon en agua desionizada 18.2 MΩ•cm<sup>-1</sup>, obtenida en un equipo Milli-Q millipore.

### 1.1.2 Aparatos y equipos

La electropolimerización de EDOT sobre carbón vítreo (CV) se llevó a cabo en una celda convencional de tres electrodos con una disolución acuosa de 0.01 M de EDOT con 0.1 M HClO<sub>4</sub> como electrolito soporte.

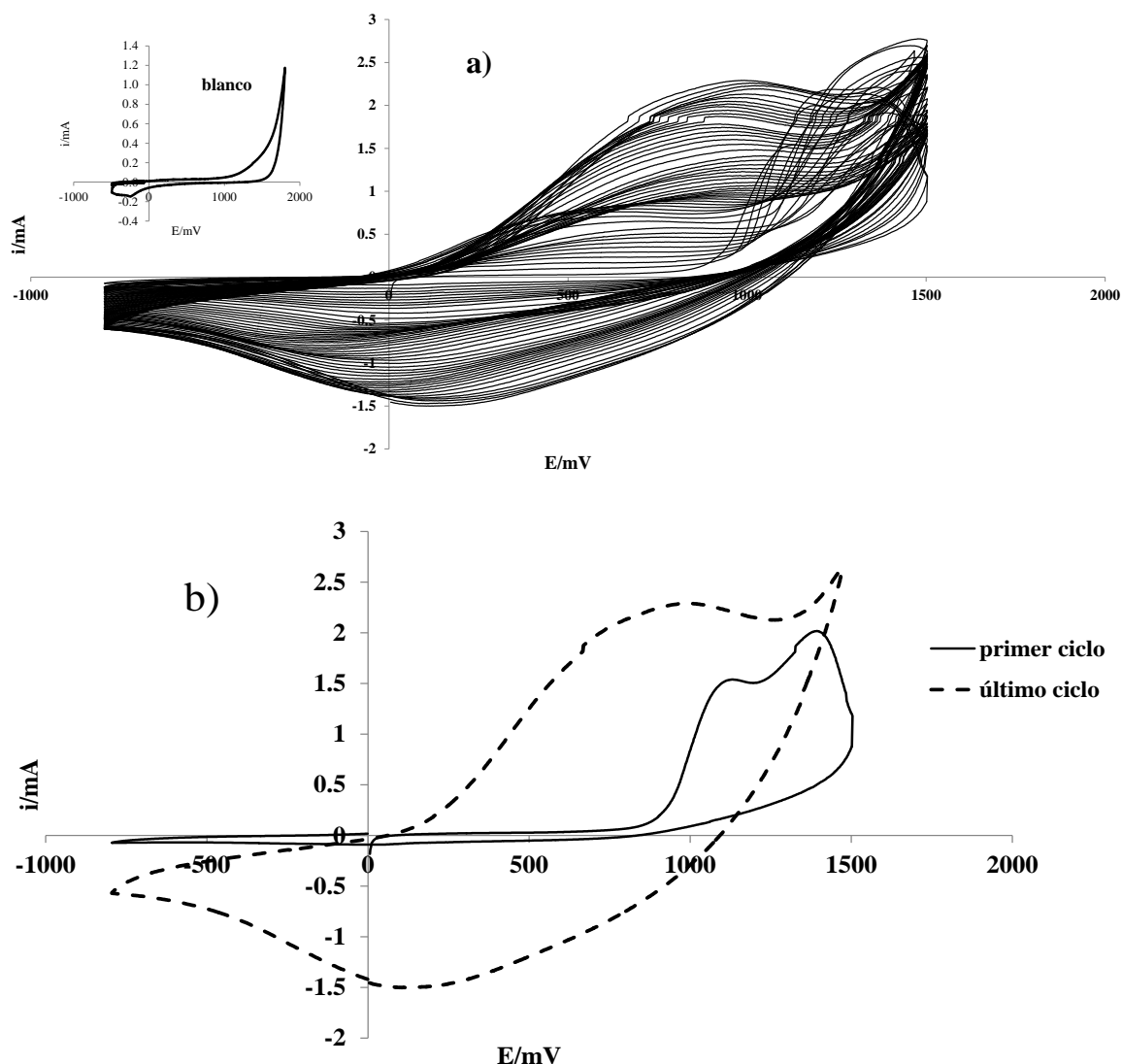
Se empleó un electrodo de trabajo (ET) de CV con área superficial de 0.196 cm<sup>2</sup>, como contraelectrodo (CE) se utilizó un alambre de platino con área expuesta mayor a la del ET y como electrodo de referencia (ER) un electrodo de Ag/AgCl al cual los potenciales se encuentran referidos. El potencial del electrodo de trabajo se controló en un potenciostato-galvanostato VersaStat modelo AMETEK, acoplado a una PC usa VersaStudio software de XP, lo que permite el control experimental y la adquisición de datos.

La primera técnica electroquímica voltamperometría cíclica, la velocidad de barrido es de 100 mVs<sup>-1</sup> con una ventana de -0.8 a 1.8 V. Antes de cada experimento, la superficie de la CV se pule mecánicamente con alúmina 0.05 μm.

## 1.2 Resultados

### 1.2.1 Estudio potenciodinámico

La figura 7 muestra las curvas voltamperométricas obtenidas experimentalmente en el sistema 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub> sobre CV, durante 50 ciclos. El barrido de potencial comenzó en -800 mV y el barrido se realizó en sentido anódico a una velocidad de 100 mVs<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente. Es posible notar el comportamiento típico observado durante la formación de los polímeros conductores relacionado con el aumento de la carga a medida que aumenta el número de ciclos de barrido de potencial[5]. En la figura 7 b) se muestra el primer ciclo de EDOT donde se observa la formación de un pico en sentido anódico con un máximo de corriente de 1.5 mA asociado a la oxidación de la molécula de EDOT, en el ciclo 50 (ultimo) se observa un aumento de ambas zonas del voltamperograma.

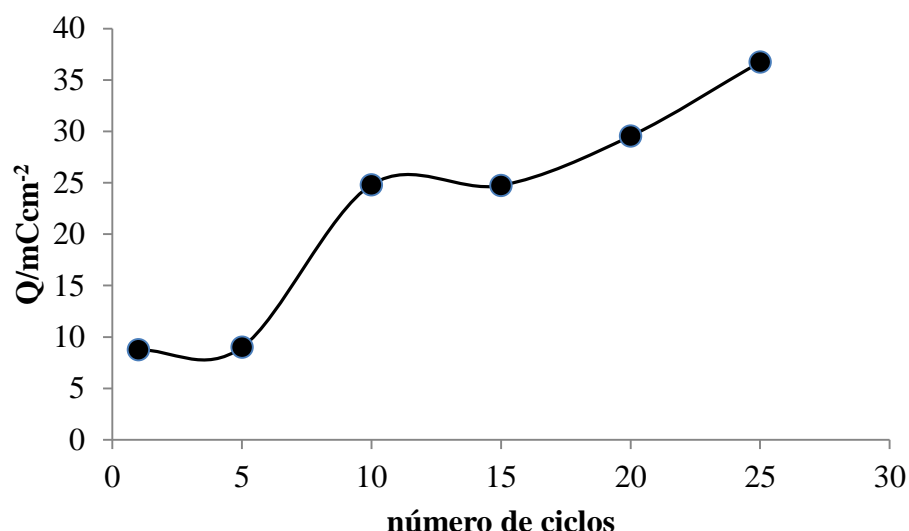


**Figura 7.** a) Voltamperogramas cíclicos (50 ciclos) obtenidos en el sistema CV / 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , 0.01 M EDOT. En todos los casos el barrido de potencial comenzó -0.8 V en dirección anódica a una velocidad de  $100 \text{ mVs}^{-1}$ . El inserto de la figura a) es el blanco de 0.1 M  $\text{HClO}_4$ . b) Comparación de voltamperogramas correspondientes al primer (línea sólida) y último (línea punteada) ciclo del inciso a).

A partir de los voltamperogramas cíclicos mostrados en la figura 1.a) se puede apreciar que en todos los casos, el área bajo las zonas anódicas y catódicas aumenta, lo que indica un incremento de la carga total involucrada durante la electropolimerización, que es típico de los procesos de formación de polímeros conductores.

La figura 8 muestra la densidad de carga involucrada,  $Q$ , obtenida mediante integración de la rama anódica de los voltamperogramas de la figura 7.a), en función del número de ciclos

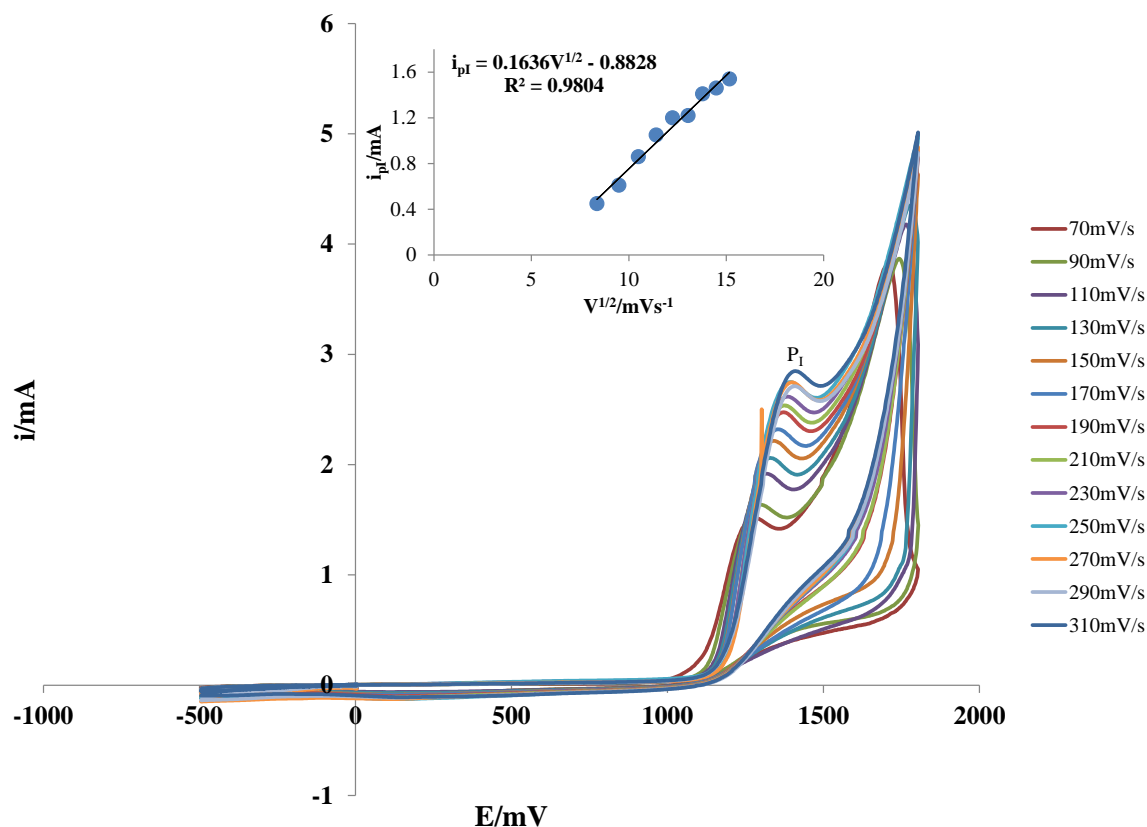
durante la formación de PEDOT. El tipo de comportamiento observado muestra que la velocidad de crecimiento de la densidad de carga presenta una dependencia en función al número de ciclos.



**Figura 8.** Variación de la densidad de carga anódica durante la oxidación del EDOT en función del número de ciclos voltamperométricos sucesivos obtenidos en el sistema: CV/0.01 M EDOT /0.1 M HClO<sub>4</sub>

Con el objetivo de conocer aún más el comportamiento electroquímico del sistema se realiza el estudio de diferentes velocidades de barrido a la onda anódica del primer ciclo obtenido con el electrodo CV sumergido en una disolución acuosa conteniendo EDOT y HClO<sub>4</sub>, aplicando diferentes velocidades de barrido (ver Figura 9). Se observa un pico de oxidación entre 1250 a 1350 mV (P<sub>I</sub>) el cual aumenta conforme la velocidad de barrido se incrementa en el sistema, para velocidades menores a 130 mVs<sup>-1</sup> se tiene otra pico de oxidación (P<sub>II</sub>) en 1700 mV, el cual desaparece a velocidades mayores, al invertir el barrido de potencial no se registra ningún pico de reducción.

En el inserto de la Figura 9, se muestra la corriente del pico (P<sub>I</sub>) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, en la cual se registra una tendencia lineal, por lo que en este caso la oxidación electroquímica del EDOT está controlada por la difusión [22]

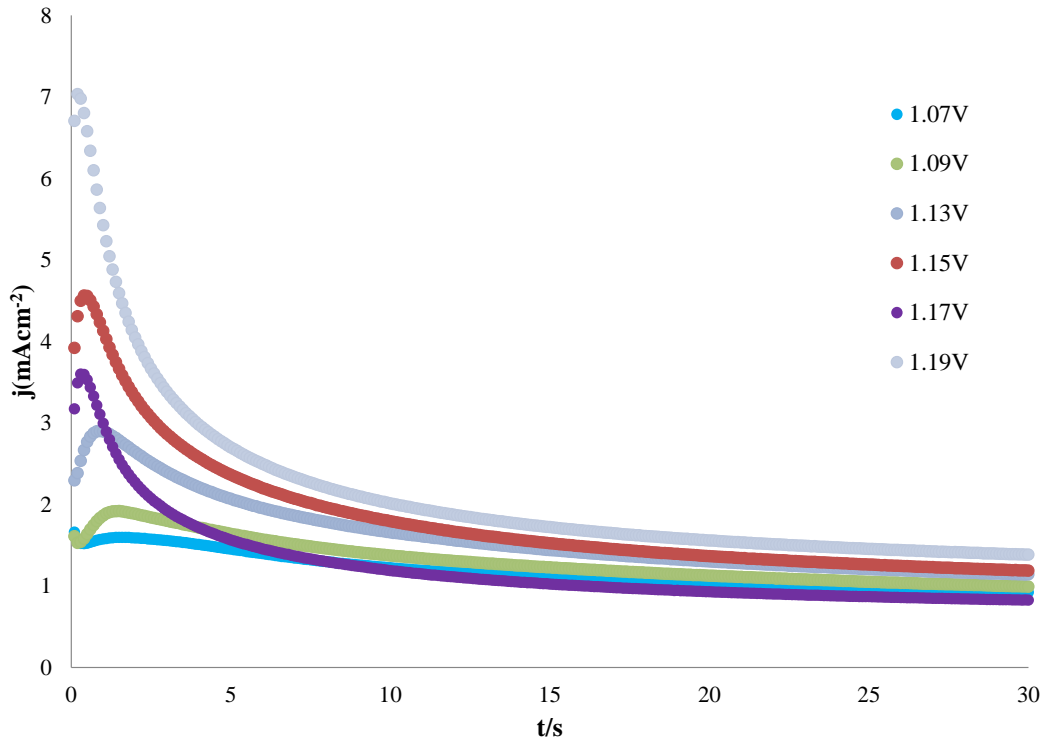


**Figura 9** Voltamperogramas cíclicos (primer ciclo) obtenidos del en sistema CV / 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 0.001 M EDOT. En todos los caso el barrido de potencial inició en -500 mV en dirección anódica a diferentes velocidades de barrido indicadas en la Figura. El recuadro muestra la variación de la corriente del primer pico anódico ( $i_{p1}$ ) como una función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido. La línea continua es la resultante de la regresión lineal de los datos experimentales.

### 1.2. 1 Estudio potencioestático

Con la finalidad de conocer el crecimiento del EDOT en la superficie de CV, en la figura 10 se muestran una familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante la formación de PEDOT sobre el electrodo de CV en condiciones hidroestáticas. Pueden ser representados adecuadamente por la presencia simultánea de un proceso de absorción y otro de nucleación 3D limitada por la difusión[38]





**Figura 10.** Familia de transitorios potenciostáticos obtenidos en el sistema CV/ 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub> en condiciones hidroestáticas, en todos los casos el salto de potencial comenzó en -500mV hasta diferentes valores de potencial indicados.

Dada esta evidencia cronoamperométrica se propone representar a la densidad de corriente total ( $j_{total}(t)$ ) del proceso de electrodeposición de PEDOT sobre el electrodo de CV, involucrando un proceso de adsorción y un crecimiento 3D limitado por la difusión [25, 39]

$$j_{total}(t) = j_{ad}(t) + j_{3D-CD}(t) \quad (I.1)$$

donde

$$j_{ad}(t) = P_4 * \exp(-P_5 t) \quad (I.2)$$

Con  $P_4 = P_5 Q_{ad}$ , siendo  $Q_{ad}$  la carga involucrada durante el proceso de adsorción y  $P_5$  la constante de tiempo asociada al proceso de pseudocapacitancia adsorptiva.

Para la modelación de la nucleación del polímero conductor se requiere la oxidación inicial del monómero, el cual está adsorbido en la superficie del electrodo de trabajo. Esto depende de las propiedades del monómero, así como de la naturaleza y la morfología de la superficie del electrodo. El proceso de adsorción observado en los resultados experimentales corresponde a un estado inicial en el depósito del polímero, por adsorción oxidativa, asociada a un proceso controlado por la difusión.

De la misma manera, el proceso de crecimiento propuesto descrito por los transitorios potenciostáticos de corriente (figura 4) debidos a nucleación de centros 3D con crecimiento limitado por la difusión de la especie electrodepositante y que describe la contribución  $j_{3D-CD}(t)$ , y que está desarrollada de la siguiente manera:[26]

$$j_{3D-CD}(t) = P_1 t^{-0.5} \theta(t) \quad (I.3)$$

donde

$$P_1 = \frac{zFD^{0.5}c}{\pi^{0.5}} \quad (I.4)$$

y

$$\theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (I.5)$$

Por lo tanto la densidad de corriente total ( $j_{total}(t)$ ) queda del siguiente modo

$$j_{total}(t) = P_4 * \exp(-P_5 t) + P_1 t^{-0.5} \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[ t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (I.6)$$

donde

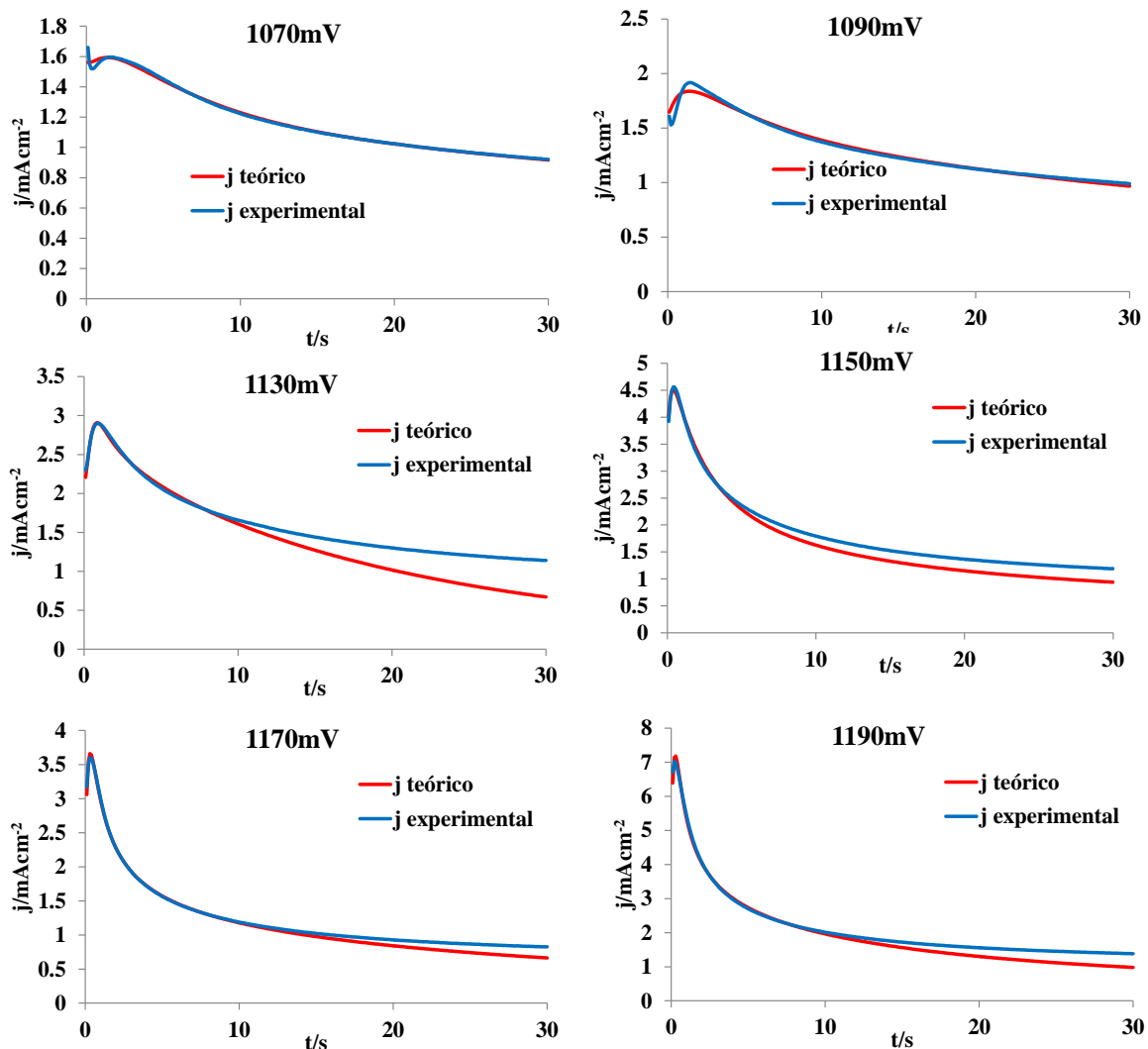
$$P_2 = N_0 \pi k D \quad (I.7)$$

$$k = \left( \frac{8\pi c}{\rho} \right)^{0.5} \quad (I.8)$$

$$P_3 = A \quad (I.9)$$

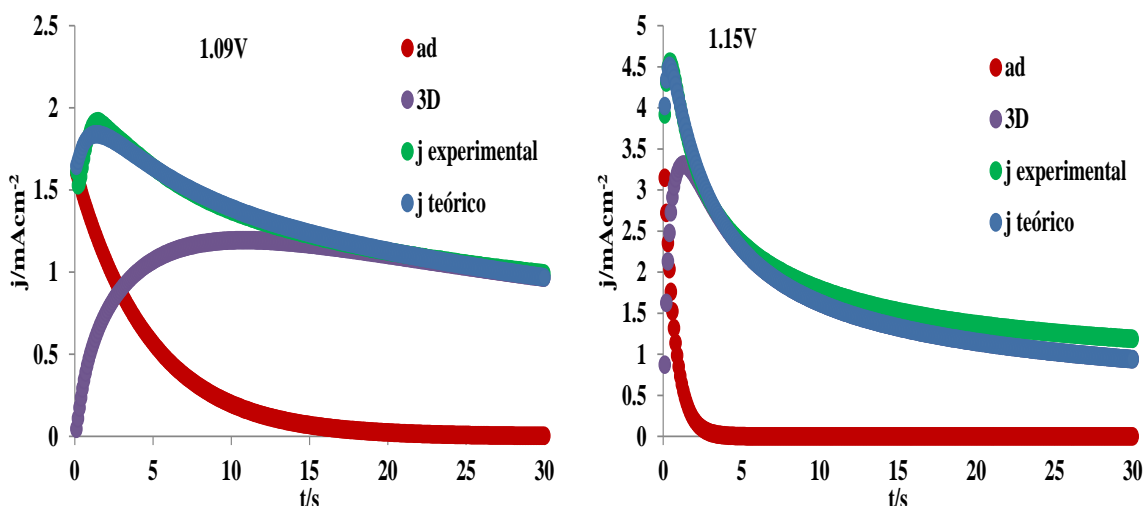
Donde  $c$  es la concentración de la disolución,  $\rho$  la densidad del depósito,  $M$  es la masa molar,  $N_0$  densidad de número de sitios activos en el electrodo/ núcleo,  $A$  es la velocidad de nucleación,  $F$  la constante Faraday,  $z$  el número de electrones,  $D_0$  el coeficiente de difusión.

En la figura 11 se muestra la comparación entre un transitorio potencioestático experimental obtenido durante la oxidación del EDOT sobre el electrodo de CV y el modelo que fue generado mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (I.6) de los datos experimentales.



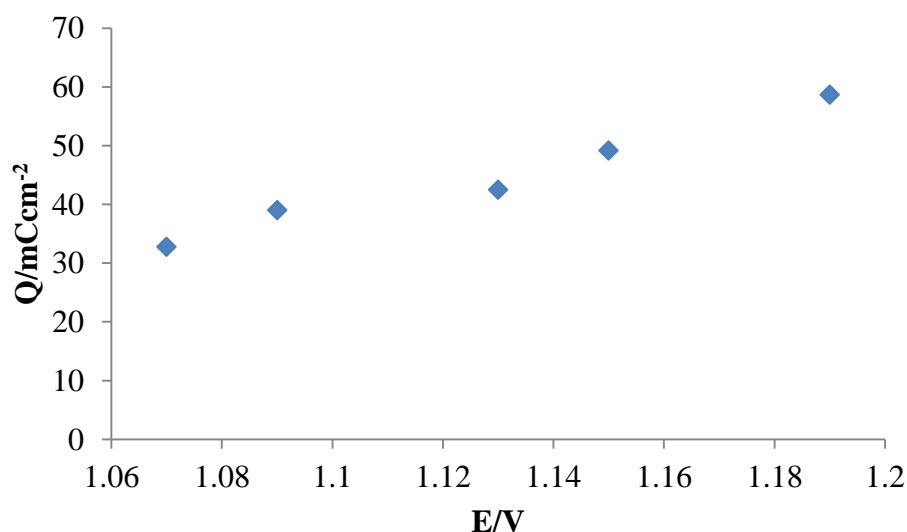
**Figura 11.** Comparación entre transitorios potenciostáticos experimentales obtenidos a partir del sistema CV / 0.01 EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Se impone un potencial inicial de -500 mV y se realiza el salto a los potenciales mostrados en las gráficas y el obtenido mediante ajuste no lineal de la ecuación (I.6) a los datos experimentales.

La figura 12 muestra las contribuciones del modelo de nucleación y crecimiento que se utilizó (ecuación (I.6)) para el análisis de la familia de transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos en el sistema CV/0.01M EDOT, 0.1M HClO<sub>4</sub>, dichas contribuciones son atribuidas a un proceso de adsorción y una nucleación 3D limitada por la difusión.



**Figura12.** Comparación entre transitorios experimentales (verde) obtenido durante la oxidación de EDOT en el sistema CV/0.01M EDOT, 0.1M HClO<sub>4</sub>, al imponer un salto de potencial de -0.5V hasta el mostrado en las gráficas y el teórico (azul) obtenidas mediante el ajuste no lineal de la ecuación (I.6). Las contribuciones individuales debidas a la adsorción (puntos rojos) y a la nucleación 3D limitada por la difusión (puntos morados) de la densidad de corriente total también se muestran.

La densidad de carga, obtenida mediante integración de los transitorios experimentales, se muestra en la figura 13, la carga aumenta linealmente al ir aumentando el potencial de manera casi lineal.



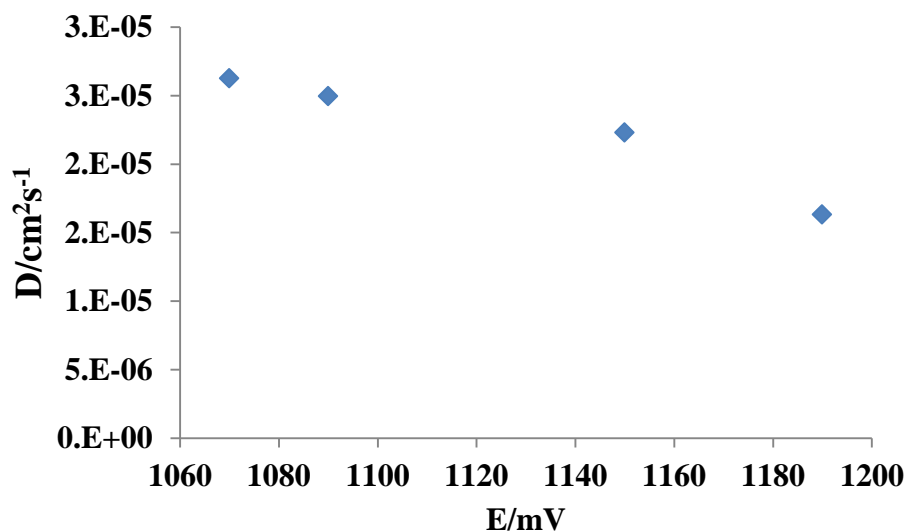
**Figura13** Variación de la densidad de carga asociada a cada transitorio potenciostático experimental.

En la tabla I.1 se muestran los parámetros cinéticos de la formación de PEDOT en presencia de diferentes potenciales, conforme el modelo propuesto por la ecuación (I.6). Basados en el valor del parámetro  $P_3$ , es posible estimar la velocidad de nucleación ya como anteriormente se había señalado que es igual a este parámetro. la constante A que es la velocidad de nucleación incrementa conforme el potencial aumenta.

**Tabla I.1.** Valores obtenidos del ajuste estadístico no lineal de los parámetros del ajuste no lineal de la ecuación (I.6) a los datos de los transitorios experimentales obtenidos durante la electropolimerización de EDOT en el sistema CV/0.01M EDOT, 0.1M HClO<sub>4</sub>

E/mV	P <sub>1</sub> / mAcm <sup>-2</sup> s <sup>1/2</sup>	P <sub>2</sub> /s <sup>-1</sup>	P <sub>3</sub> /s <sup>-1</sup>	P <sub>4</sub> /s <sup>-1</sup>	P <sub>5</sub> / mAcm <sup>-2</sup>
1070	5.58	0.07	2.25	1.57	0.15
1090	5.44	0.12	5.18	1.64	0.21
1130	1.01	3.75	2.09	2.10	0.05
1150	5.14	1.07	16.88	3.64	1.45
1170	2.51	3.84	2.31 x 10 <sup>20</sup>	0.52	0.03
1190	4.40	4.88	9.06 x 10 <sup>25</sup>	1.03	0.06

A partir del P<sub>1</sub> se puede calcular el coeficiente de difusión del EDOT despejando la ecuación I.4 debido a que conocemos z (2 e), F (96485 C/mol), c (0.01 M EDOT) se determinó D para cada potencial como se muestra en la figura el promedio es de 2.24x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>.



**Figura 14.** Comparación de los coeficiente de difusión del sistema CV/ 0.01M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub> a diferentes potenciales

## Capítulo II Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el electrodeposición de PEDOT en el sistema:

CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub>

### 2.1 Desarrollo experimental

#### 2.1.1 Reactivos

Las disoluciones acuosas se obtuvieron a partir de: 0.01 M de EDOT (Sigma-Aldrich, pureza 97), 0.1 M HClO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, pureza 70%). Las disoluciones se prepararon en agua desionizada 18.2 MΩ•cm<sup>-1</sup>, obtenida en un equipo Milli-Q millipore.

#### 2.1.2 Aparatos y equipos

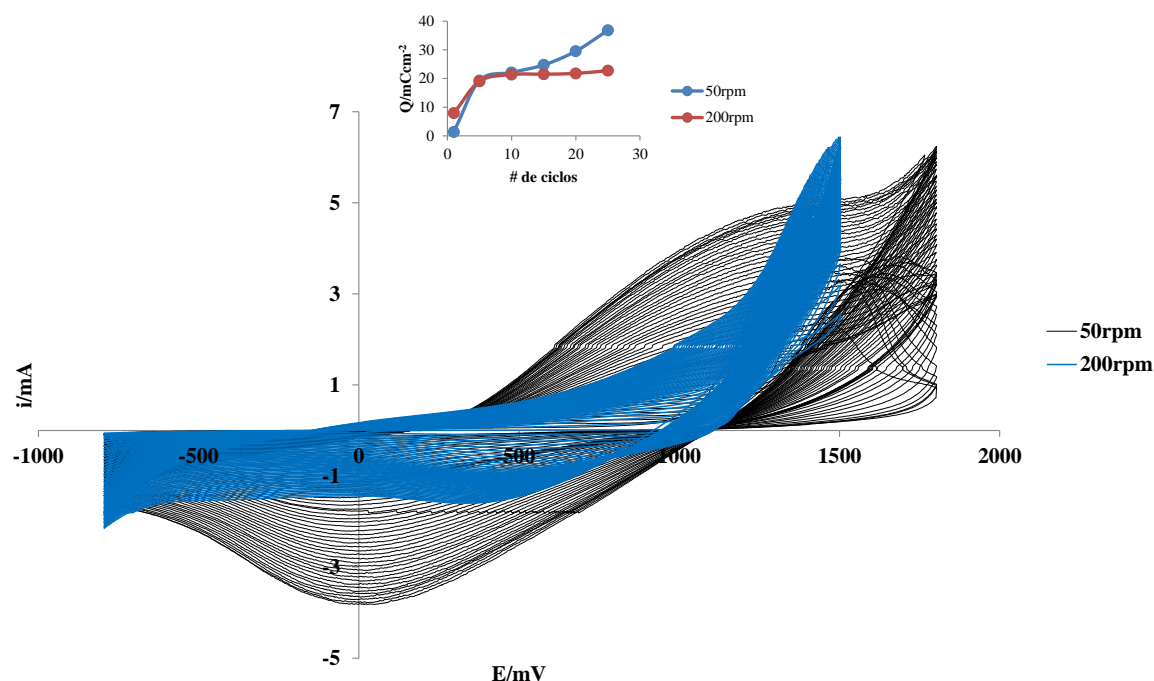
La electropolimerización de EDOT sobre carbón vítreo (CV) se llevó a cabo en una celda convencional de tres electrodos con una disolución acuosa de 0.01 M de EDOT con 0.1 M HClO<sub>4</sub> como electrolito soporte.

Para la celda electroquímica se empleó una punta de CV (de la marca PINE) acoplada a un controlador de electrodo de disco rotatorio (PINE Instrument company MSR-X) como electrodo de trabajo (ET), como contraelectrodo (CE) se utilizó un alambre de platino y como electrodo de referencia (ER) un electrodo de Ag/AgCl al cual los potenciales se encuentran referidos. El potencial del electrodo de trabajo se controló en un potenciostato-galvanostato VersaStat modelo AMETEK, acoplado a una PC usa VersaStudio software de XP, lo que permite el control experimental y la adquisición de datos. Posteriormente se fue variando la velocidad de rotación del electrodo.

### 2.2 Resultados

#### 2.2.1 Estudio potenciodinámico

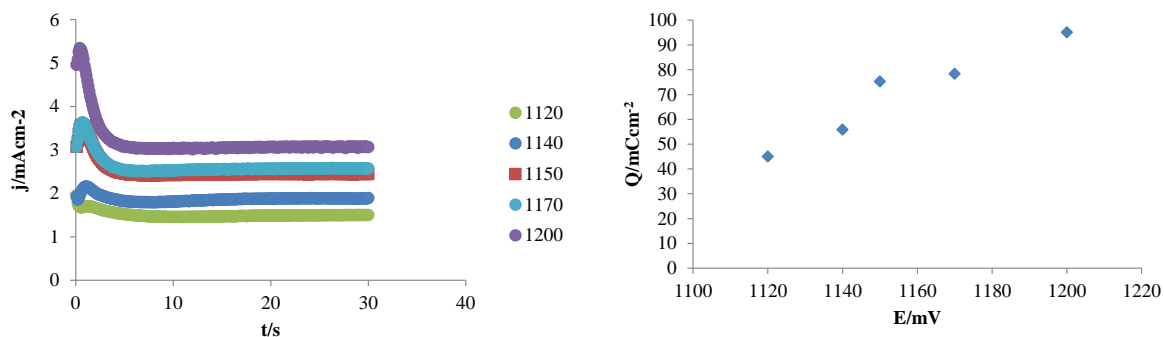
La variación de las condiciones hidrodinámicas influye en el crecimiento del polímero en la superficie del electrodo de CV como se muestra en la figura 15. Se hace una comparación de las voltaperometrías cíclicas a diferentes velocidades de rotación 50 rpm (línea negra) y 200 rpm (línea azul) al ir aumentando la velocidad de rotación observamos que el voltamperograma a 200 rpm es de menor dimensión al de 50 rpm tanto su zona de reducción como de oxidación. El inserto de la figura 15 muestra la densidad de carga en función del número de ciclos, cuando el sistema CV/0.01 M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub> se encuentra a 50 rpm la densidad aumenta pero a 200 rpm esta llega a ser constante a 15 ciclos.



**Figura 15.** Comparación de los voltamperogramas cíclicos (50 ciclos) obtenidos a 50 rpm (negra) y a 200 rpm (azul) para el sistema CV/0.01 M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub>. El recuadro superior muestra la variación de la densidad de carga (Q) en la zona de oxidación asociada a los voltamperogramas en función al número de ciclos.

### 2.2.2 Estudio potencioestático.

Los transitorios potencioestáticos de corriente fueron obtenidos durante la oxidación de PEDOT para diferentes potenciales aplicados. La figura 16 muestra la familia de transitorios potencioestáticos obtenidos durante la formación de PEDOT sobre un electrodo de CV bajo condiciones hidrodinámicas, con un potencial inicial de -500 mV y aplicando diferentes saltos de potencial hasta llegar a 1500 mV. Todos los transitorios mostrados en la figura 16 (izquierda) se obtuvieron al imponer una velocidad de rotación del electrodo de trabajo de 50 rpm, se pudo observar en todos presentan un pico en los primeros 5 segundos seguido de una corriente en estado estacionario. Tanto el pico de corriente como la corriente límite aumenta con el aumento de potencial aplicado al electrodo, ver figura 16 (derecha) es importante notar que la carga (Q) de cada transitorio aumenta conforme el potencial aplicado es más positivo.



**Figura 16.** Familia de transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos del sistema CV/ 0.01M de EDOT 0.1HClO<sub>4</sub> para los distintos potenciales con una velocidad de rotación de 50 rpm mostrados (izquierda). Densidad de corriente con respecto a los transitorios mostrados (derecho).

De acuerdo con la evidencia experimental obtenida, se propone describir las curvas experimentales  $j$  vs  $t$  obtenidas durante el proceso de electrodeposición de PEDOT sobre la punta de disco rotatorio de carbón vítreo mediante la suma de diferentes contribuciones que representan a la densidad de corriente total ( $j_{total}(t)$ ) como ha sido descrito por Palomar Pardavé et al [27], donde se proponen tres contribuciones, la primera, ( $j_{oxi}(t)$ ) debida a la oxidación de EDOT sobre la superficie del carbón vítreo para formar diferentes oligómeros en disolución, o adsorbidos sobre la superficie del electrodo; una segunda contribución relacionada a la nucleación bidimensional de los oligómeros de EDOT, formados durante la primera etapa, los cuales han saturado la solución cercana a la superficie del electrodo, ( $j_{2D}(t)$ ); y la tercera contribución debido a la oxidación del EDOT y/o sus oligómeros sobre la superficie del EDOT ya depositados durante el proceso de nucleación 2D, denominada ( $j_{PEDOT}(t)$ ). Entonces, la densidad de corriente total del proceso electroquímico está dada de la siguiente manera:

$$j_{total}(t) = j_{oxi}(t) + j_{2D}(t) + j_{PEDOT}(t) \quad (II.1)$$

donde la densidad de corriente debida a la nucleación instantánea 2D limitada por la incorporación de oligómeros,  $j_{2D}(t)$  se puede expresar:

$$j_{2D} = P_1 \exp(-P_2 t^2) \quad (II.2)$$

El grado de recubrimiento de la película bidimensional conductora de PEDOT  $\theta$ , está dado por

$$\theta = 1 - \exp(-P_2 t^2) \quad (II.3)$$

Con  $0 \leq \theta \leq 1$

$P_1$  Y  $P_2$  están dada por las siguientes expresiones,

$$P_1 = 2\pi n F M h N_0 k g^2 \rho^{-1} \quad (II.4)$$

$$P_2 = \pi M^2 N_0 k g^2 \rho^{-2} \quad (II.5)$$

Donde  $M$  y  $\rho$  son la masa molecular y la densidad del depósito respectivamente,  $N_0$  es el número de sitios activos para la nucleación de sitios activos para la nucleación en la superficie del electrodo,  $h$  es el espesor del depósito,  $F$  es la constante de Faraday y  $kg$  es la constante de velocidad de crecimiento paralelo a la superficie del electrodo.

La densidad de corriente debida a la oxidación del EDOT sobre la superficie limpia del electrodo  $j_{oxi}(t)$  se expresa:

$$j_{oxi}(t) = j_{oxi}^0 (1 - \theta) \quad (II.6)$$

Donde  $j_{oxi}^0$  es la densidad de corriente debida a la oxidación del EDOT sobre la superficie del electrodo limpio al tiempo cero, por lo que  $j_{oxi}(t)$  es proporcional a  $(1-\theta)$  la fracción libre del depósito.

El término  $j_{PEDOT}(t)$  resulta de las propiedades conductoras de la película de PEDOT, la cual permite una continua oxidación de las moléculas  $EDOT_{(n)}$ . Este proceso contribuye para el crecimiento de la película de PEDOT en la interfase PEDOT/solución a través de la precipitación de su forma oligomérica. De acuerdo con lo anterior  $j_{PEDOT}(t)$  se expresa:

$$j_{PEDOT}(t) = \sum_{n=1}^9 j_n \theta \quad (II.7)$$



donde  $j_n$  representa la corriente de oxidación sobre la superficie del polímero recién formado, donde  $j_1$  correspondería al EDOT y a cada uno de los oligómeros solubles de EDOT.

La ecuación (II.7) indica un incremento de  $j_{PEDOT}(t)$  relacionado con el grado de cobertura de la superficie debida a la capa conductora, la forma parametrizada de la ecuación (II.1) se muestra en la ecuación (II.8)

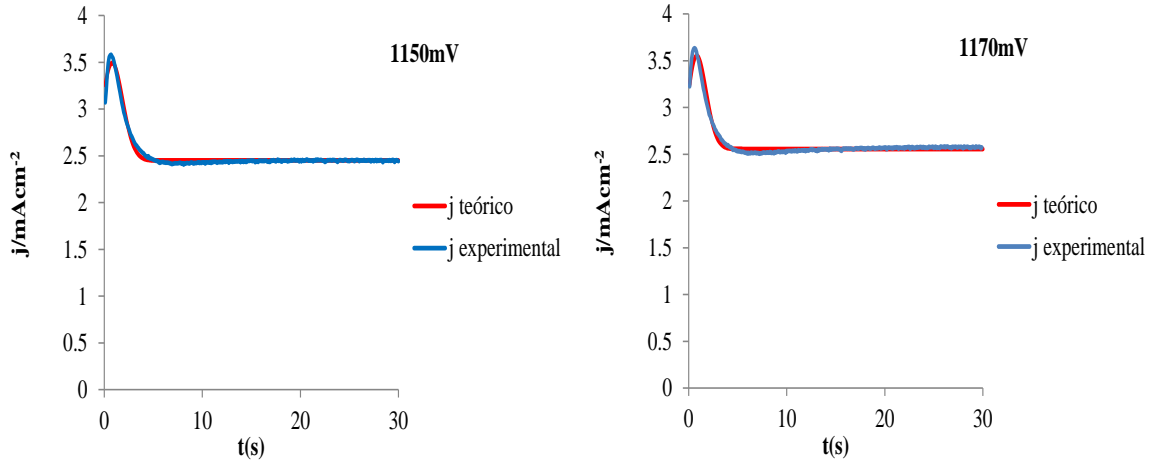
$$j_{total}(t) = P_1 t \exp(-P_2 t^2) + P_3 \left(1 - \left(1 - \exp(-P_2 t^2)\right)\right) + P_4 \left(1 - \exp(-P_2 t^2)\right) \quad (II.8)$$

Con

$$P_3 = j_{oxi}^0 \quad (II.9)$$

$$P_4 = \sum_{n=1}^9 j_n \quad (II.10)$$

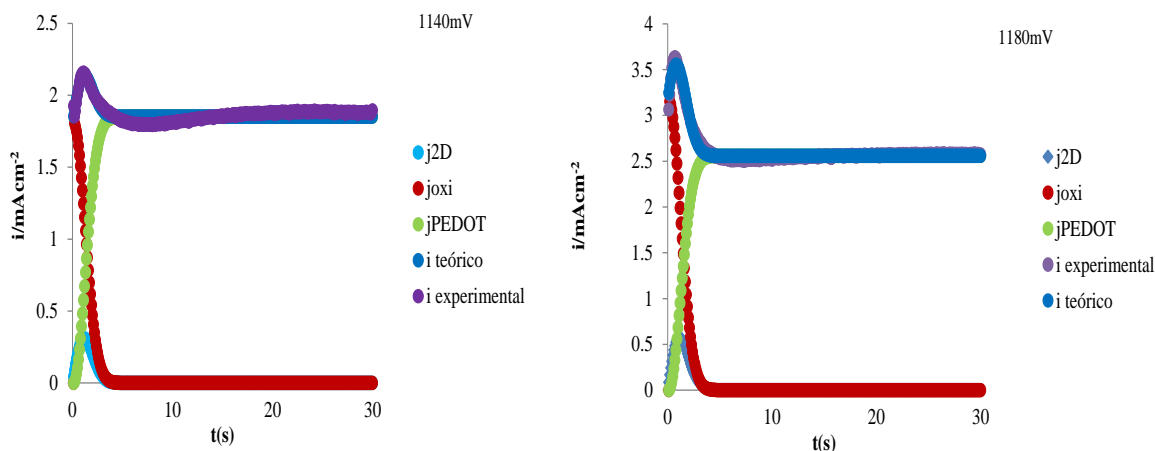
En la figura 10 se muestra la comparación entre un transitorio potenciostático experimental obtenido durante la oxidación del EDOT sobre el electrodo de CV y el modelo que fue generado mediante el ajuste no-lineal de la ecuación (II.8) de los datos experimentales.



**Figura 17.** Comparación entre transitorios potenciostáticos experimentales obtenidos a partir del sistema CV / 0.01 EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub>. Se impone un potencial inicial de -500 mV y se realiza el salto a los potenciales mostrados en las gráficas y el obtenido mediante ajuste no lineal de la ecuación (II.8) a los datos experimentales.

En la figura 18 se muestra una comparación entre los transitorios experimentales de corriente obtenidos a distintos potenciales, bajo condiciones hidrodinámicas y los transitorios teóricos generados mediante un ajuste no lineal del modelo propuesto en la ecuación (II.8). Se puede observar que el ajuste durante la formación anódica de la película de PEDOT, sobre CV, es claro que la contribución debida a la oxidación de EDOT sobre la superficie de CV es la más importante al inicio de la perturbación en el potencial del electrodo, a tiempos cortos, mientras que la contribución a la densidad de corriente debida a un crecimiento 2D es importante alrededor de la densidad de corriente máxima, y la

densidad de corriente debida al crecimiento de la película de PEDOT sobre el polímero ya formado es la más significativa a tiempos más largos.



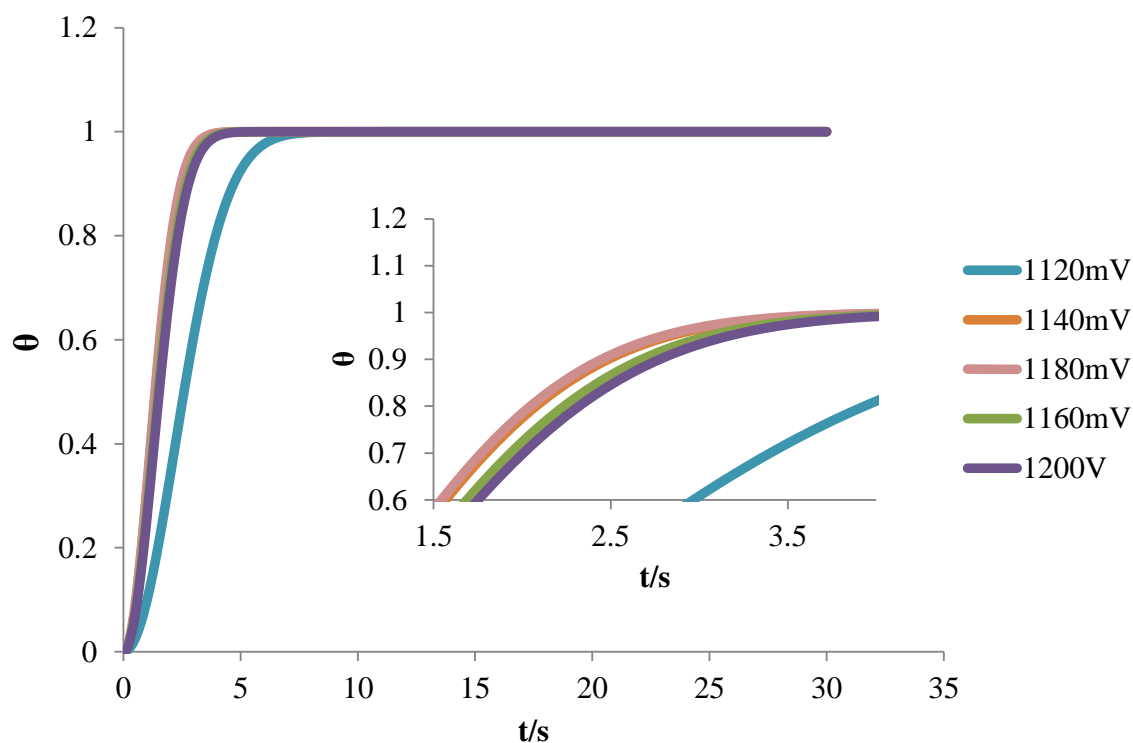
**Figura 18.** Comparación entre un transitorio experimental (morado) obtenido durante la oxidación de EDOT en el sistema CV/0.01M EDOT, 0.1M HClO<sub>4</sub> al imponer un salto de potencial desde -500mV hasta los correspondiente en la Figura y su correspondiente curva teórica (azul) obtenidas mediante ajustes no lineal de la ecuación (II.8) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales de la densidad de corriente total.

La tabla II.1 representa los valores de los parámetros obtenidos durante el ajuste no lineal de los transitorios potencioestáticos obtenidos bajo condiciones descritas en la figura II.4 se obtuvieron los resultados tanto para diversos potenciales bajo condiciones hidrodinámicas 50 rpm. El valor del parámetro P<sub>4</sub>, asociados con la oxidación de la especie Py<sub>n</sub> sobre la superficie de la película 2D de PEDOT, muestra que para un potencial aplicado, es proporción conforme el potencial aplicado aumenta.

**Tabla II.1.** Mejores parámetros que resultaron del ajuste no lineal empleando la ecuación (II.8) a los datos experimentales mostrados en la figura 18 a).

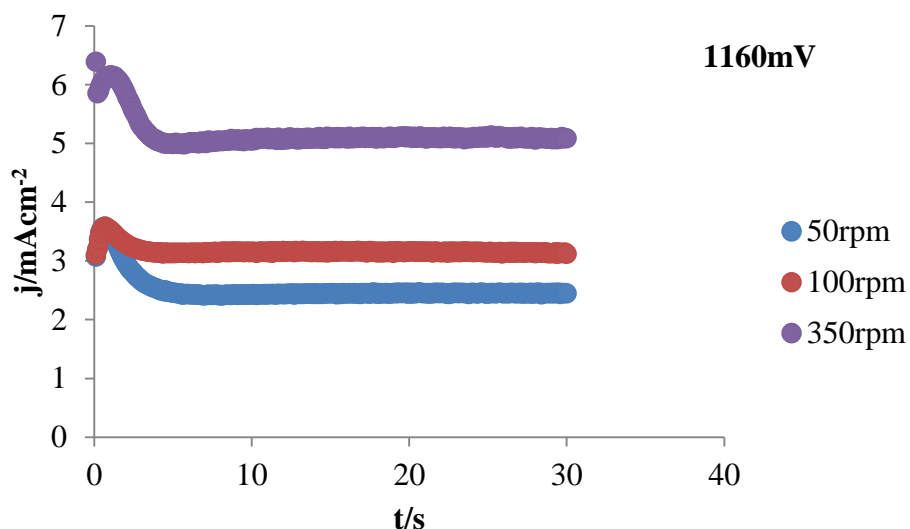
	1120mV	1140mV	1160mV	1180mV	1200V
<b>P<sub>1</sub>/mAcm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup></b>	0.048	0.442	0.678	0.833	0.218
<b>P<sub>2</sub>/s<sup>-2</sup></b>	0.104	0.373	0.322	0.384	0.299
<b>P<sub>3</sub>/mAcm<sup>-2</sup></b>	1.668	1.810	3.190	3.165	5.217
<b>P<sub>4</sub>/mAcm<sup>-2</sup></b>	1.480	1.850	2.450	2.557	3.059

Del parámetro P<sub>2</sub>, se puede estimar el grado de cobertura superficial ( $\theta$ ) debido a la primera película de PEDOT en función del tiempo, utilizando la ecuación (II.3) en la figura 11 se muestra una comparación de la evolución de  $\theta$  en el tiempo, estimado a diferentes potenciales.



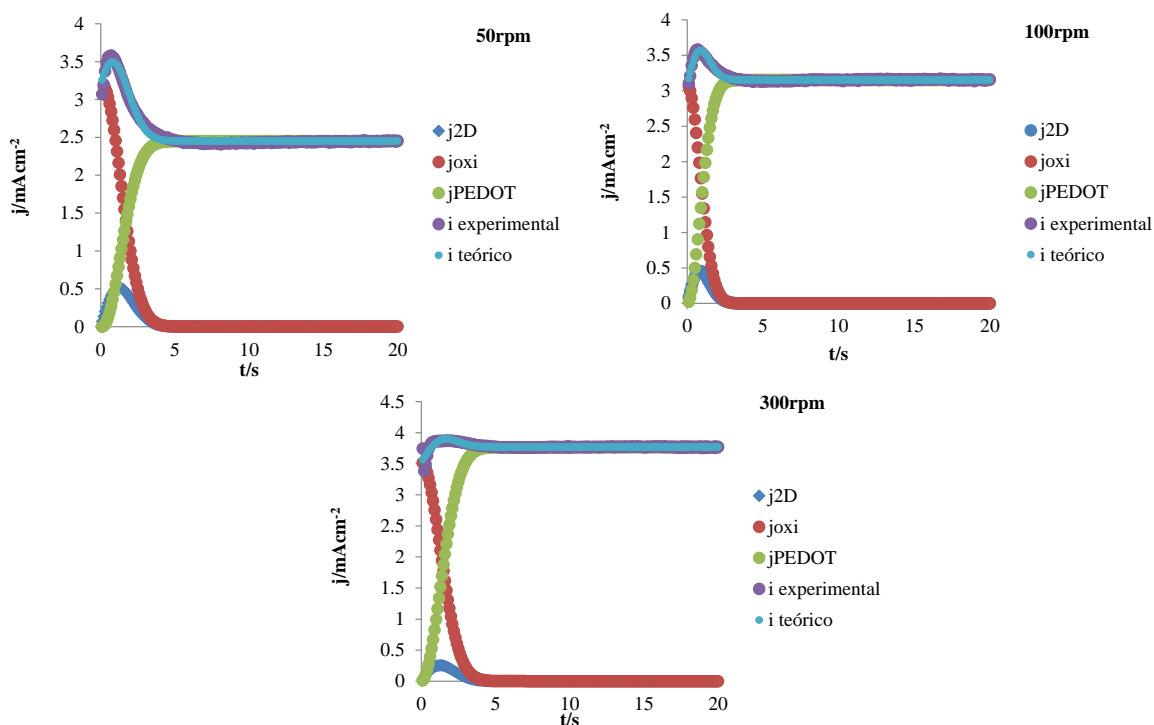
**Figura 19.** Comparación del grado de cobertura en función del tiempo sobre la superficie del electrodo, de la película fina conductora del EDOT ( $\theta$ ) a velocidad de rotación (50rpm) con diferentes potenciales, como se indica en la Figura, el inserto es una acercamiento de la misma gráfica.

Cuando se comenzó a variar la velocidad de rotación al sistema CV/ 0.01 M de EDOT, 0.1 M  $\text{HClO}_4$  se observa que los transitorios potenciostáticos presentan un cambio cuando se encuentran a velocidades de rotación bajas a comparación de velocidades altas esto es debido a la incorporación directa del monómero de EDOT. Esto se observa en la figura 19, además la corriente límite de los transitorios es proporcional al aumento de velocidad de rotación.



**Figura 20.** Familia de transitorios potencioestáticos en el sistema CV/ 0.01M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub> con un potencial fijo de 1600 mV a diferente velocidades de rotación. En todos los casos el salto de potencial inició en -500 mV.

Como se muestra en la figura 21, una comparación entre los transitorios experimentales a 1160 mV obtenidos a distintas velocidades de rotación y los transitorios teóricos generados mediante un ajuste no lineal del modelo propuesto en la ecuación (II.8).



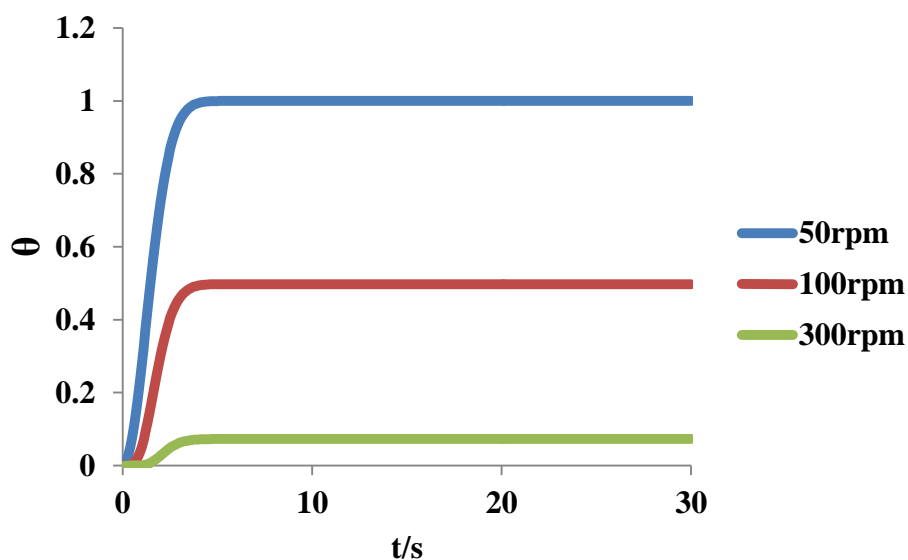
**Figura 21.** Comparación entre un transitorio experimental (morado) obtenido durante la oxidación de EDOT en el sistema CV/0.01M EDOT, 0.1M HClO<sub>4</sub> al imponer un salto de potencial desde -500mV hasta los 1160mV correspondiente a cada velocidad y su correspondiente curva teórica (azul) obtenidas mediante ajustes no lineal de la ecuación (II.8) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales de la densidad de corriente total.

En la tabla II.2 se muestran los parámetros cinéticos obtenidos durante la formación de PEDOT en condiciones hidrodinámicas, por medio del ajuste no lineal, la densidad de carga está es proporcional al aumentar la velocidad de rotación de nuestro sistema CV/ 0.01EDOT, 0.1 HClO<sub>4</sub>.

**Tabla II.2.** Parámetros cinéticos obtenidos durante la formación potencioestática de PEDOT obtenidos mediante ajuste no lineal de la ecuación (II.8) a los datos experimentales y la densidad de carga para cada ajuste.

	50rpm	100rpm	300rpm
$P_1/\text{mAcm}^{-2}\text{s}^{-1}$	0.68	0.89	0.33
$P_2/\text{s}^{-2}$	0.32	0.69	0.31
$P_3/\text{mAcm}^{-2}$	3.19	3.08	3.53
$P_4/\text{mAcm}^{-2}$	2.45	3.15	3.77
$Q/\text{mCcm}^{-2}$	75.29	94.78	112.80

Del parámetro  $P_2$ , se puede estimar el grado de cobertura superficial ( $\theta$ ) debido a la primera película de PEDOT en función del tiempo, utilizando la ecuación (II.3) en la figura 22 se muestra una comparación de la evolución de  $\theta$  en función del tiempo, estimado a diferentes velocidades de rotación, al ir aumentando  $\omega$  tiende a disminuir este grado de cobertura superficial, a cierto tiempo  $\theta$  permanece constante.



**Figura 22.** Comparación del grado de cobertura en función del tiempo sobre la superficie del electrodo, de la película fina conductora del EDOT ( $\theta$ ) a diferentes velocidades de rotación en el sistema CV/0.01M EDOT, 0.1M HClO<sub>4</sub>.

## Capítulo III Complejo de inclusión de la $\beta$ -ciclodextrina con el 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT)

### 3.1 Desarrollo experimental

#### 3.1.1 Estudio espectrofotométrico

Para este estudio se prepararon disoluciones de  $1 \times 10^{-4}$  M de EDOT (Sigma-Aldrich),  $1 \times 10^{-6}$  M  $\beta$ -CD es grado analítico (Sigma-Aldrich), una solución base para fijar la fuerza iónica a pH 1. Las disoluciones se prepararon en agua desionizada  $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ , obtenida en un equipo Milli-Q millipore.

Los estudios y análisis que se realizaron fueron, curvas de calibración de [EDOT], EDOT con  $\beta$ -CD, todas las pruebas fueron por triplicado y en un espectrofotómetro UV-VIS marca Lambda 30, con el software WinLab, Los espectros de absorción se obtuvieron en un intervalo de longitud de onda de 200 a 300 nm con una velocidad de barrido de  $960 \text{ nmmin}^{-1}$  a temperatura ambiente, se usó una celdas de cuarzo de 1 cm de longitud de paso óptico.

#### 3.1.2 Estudio de concentración

Con la finalidad de analizar si el sistema cumple con la ley de Lambert y Beer, se hicieron variaciones de concentraciones de EDOT en una solución base de con 5ml de 0.1 M de  $\text{HClO}_4$  en agitación constante, el intervalo de concentración fue en un intervalo de  $1 \times 10^{-5}$  a  $3 \times 10^{-4}$  M, cada adición de EDOT a la solución base era agitada por 1 minuto aproximadamente, después de transcurrido ese tiempo se tomaba un espectro.

Posteriormente para el estudio espectrofotométrico de EDOT con  $\beta$ - espectro de absorción. Una vez obtenidos cada uno de los espectros en este intervalo de concentración, se pasaron los datos descargados del WinLab a una hoja de cálculo de Excel y se calcularon los siguientes datos: Volumen total de EDOT en (ml), volumen total de la solución en (ml), [EDOT] en (M). Posteriormente a estos cálculos se graficó la Absorbancia a la longitud de onda característica máxima de EDOT en 256nm contra la concentración de EDOT.

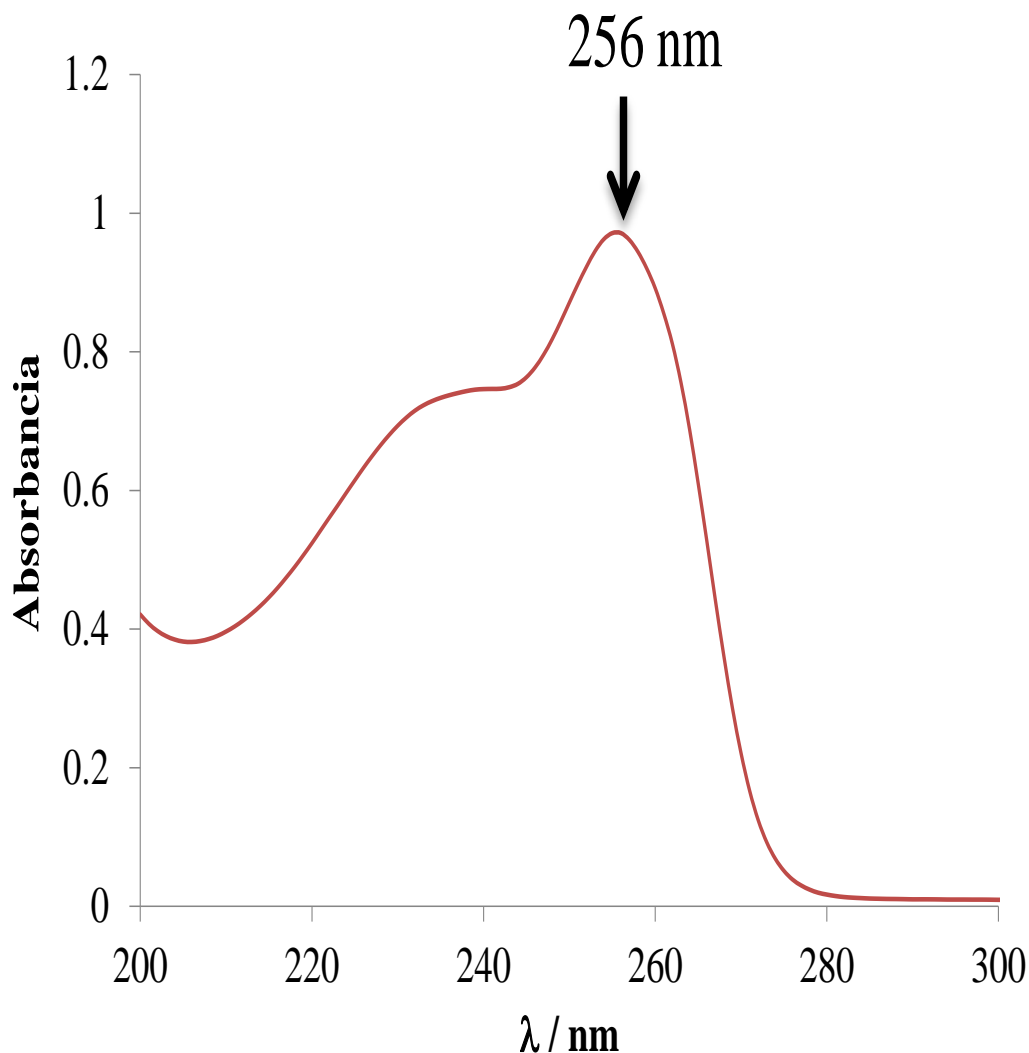
#### 3.1.3 Estudio espectrofotométrico de EDOT con $\beta$ -CD

El estudio espectrofotométrico de EDOT con  $\beta$ -CD se realizó, con una disolución  $1 \times 10^{-4}$  M EDOT, una disolución de  $1 \times 10^{-6}$  M  $\beta$ -CD. Se colocó en un matraz 5ml 0.1M  $\text{HClO}_4$  a pH 1 y se inició el estudio agregando una cantidad inicial de EDOT y se tomó un espectro de absorción, posteriormente se realizó la variación de [ $\beta$ -CD] donde  $1 \times 10^{-5}$  hasta  $3 \times 10^{-4}$  M en agitación constante, después de 1 minuto de cada adición de  $\beta$ -CD se tomó el espectro correspondiente para cada una de las adiciones.

Estos espectros se analizaron y se utilizó el programa computacional SQUAD el cual es un programa para el cálculo de las constantes de inclusión. Para ello se requieren los datos de absorbancia, la concentración de  $\beta$ -CD y un modelo químico que considere el equilibrio de complejación. Este análisis se realizó por triplicado para corroborar los resultados.

### 3.2 Resultados

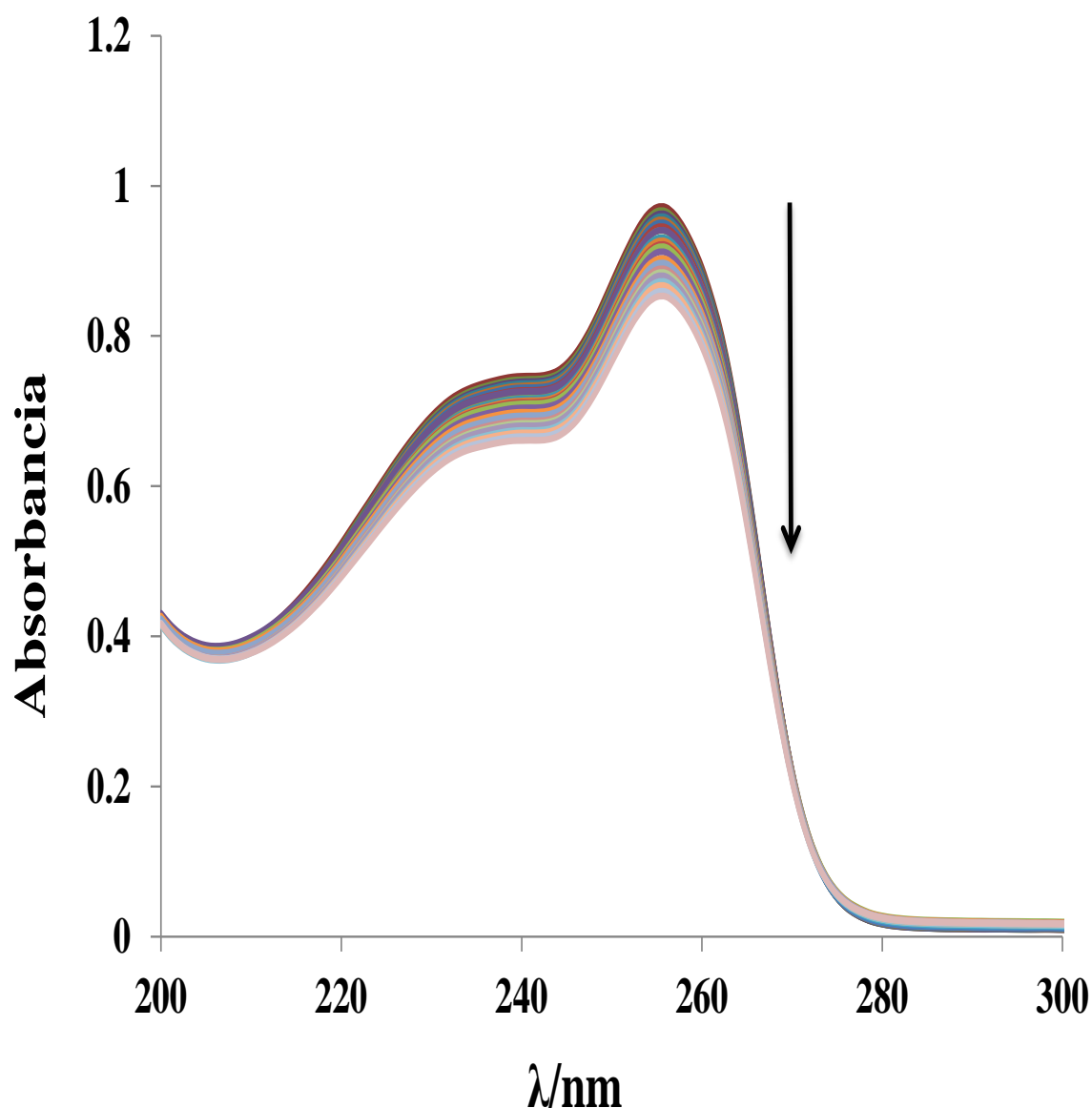
Se muestra en la figura 23 el espectro de absorción del EDOT, el espectro muestra una banda de absorción cuyo máximo se ubica en una longitud de onda de 256 nm, también presenta un hombro en 234 nm[21]. Es importante mencionar que se realizaron estudios de estabilidad (a diferentes tiempos de análisis) y el comportamiento espectral no cambia en función del tiempo (2 horas).



**Figura 23.** Espectro de absorción de una solución  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  EDOT.

Para poder calcular la constante de complejación entre el EDOT y la  $\beta$ -CD, se obtienen los espectros de absorción a diferentes concentraciones de  $\beta$ -CD.

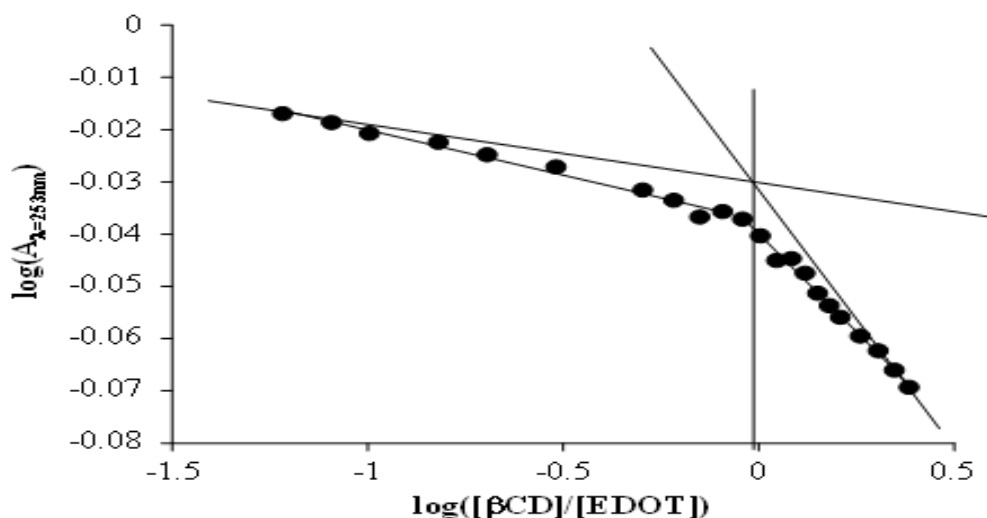
En la Figura 24 se muestran los espectros de absorción para una disolución de EDOT  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  a diferentes concentraciones de  $\beta$ -CD ( $1 \times 10^{-5}$  a  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ), el espectro de absorción muestra las bandas características del EDOT para todas las concentraciones de  $\beta$ -CD; sin embargo, conforme la concentración de la  $\beta$ -CD aumenta en el sistema, las absorbancias disminuyen. Este cambio puede ser asociado a la formación del complejo de inclusión entre ambos compuestos.



**Figura 24** Espectros de absorción del EDOT  $1 \times 10^{-4} \text{ M}$  a diferentes concentraciones de  $\beta\text{-CD}$  ( $1 \times 10^{-5}$  a  $3 \times 10^{-4} \text{ M}$ ).

Para conocer la relación molar del complejo EDOT- $\beta\text{-CD}$ , se grafica el log de la absorbancia obtenida a una longitud de onda de 253 nm en función del log de la relación molar  $[\beta\text{-CD}]/[\text{EDOT}]$ , lo cual permite resaltar más los cambios en dicho comportamiento. Este comportamiento se muestra en la Figura 25, donde se obtienen dos tendencias lineales con diferentes pendientes, la intersección en ellas se presenta cuando se tiene una relación molar ( $\beta\text{-CD}$ : EDOT) de 1:1, es decir una molécula de EDOT se incluye en una de  $\beta\text{-CD}$ .





**Figura 25.** Gráfico de  $\log(A_{\lambda=253\text{nm}})$  vs  $\log(\beta\text{-CD}/[\text{EDOT}])$  obtenidos de los datos de la Figura 16.

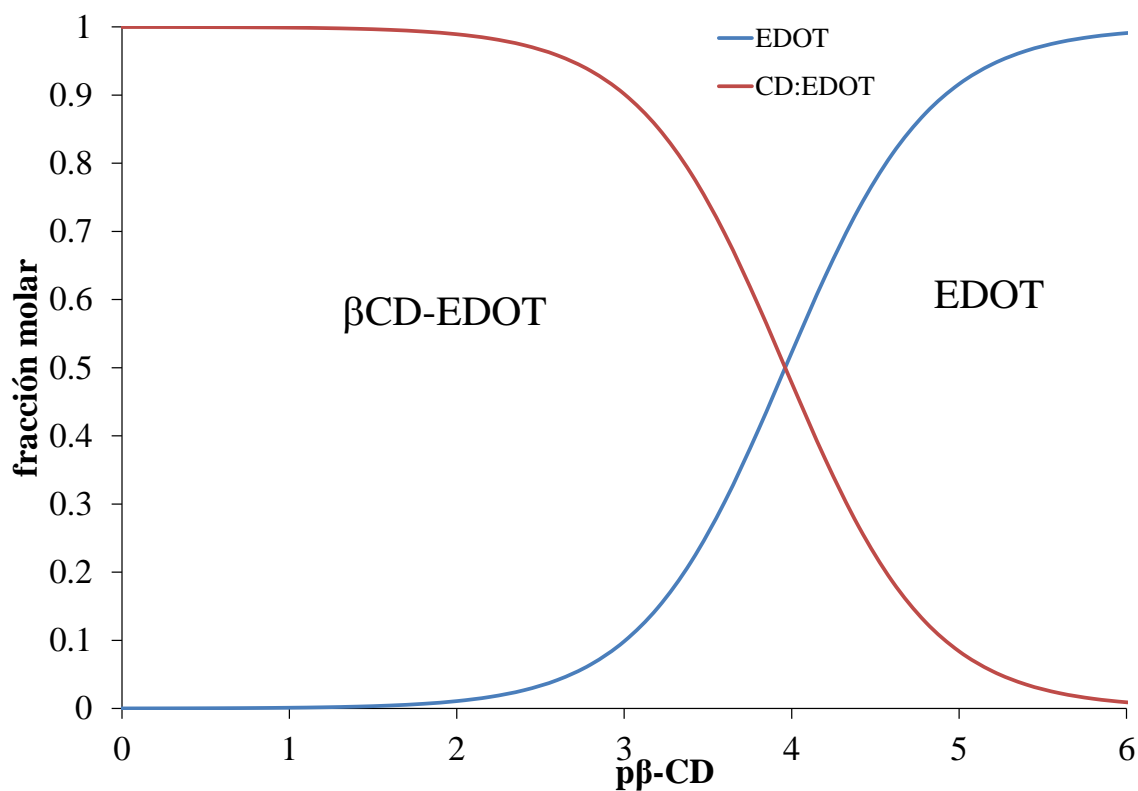
Con estos datos de absorbancia, así como un modelo químico que considera la relación molar entre los analitos de 1:1, se alimenta al programa computacional SQUAD [5], y se obtienen los datos mostrados en la Tabla III.1.

Con estos valores de desviación estándar, así como de suma de residuos al cuadrado se puede concluir que existe un buen ajuste entre el modelo propuesto y el obtenido por SQUAD.

**Tabla III.1** Constante de formación del complejo de inclusión ( $K_F$ ).

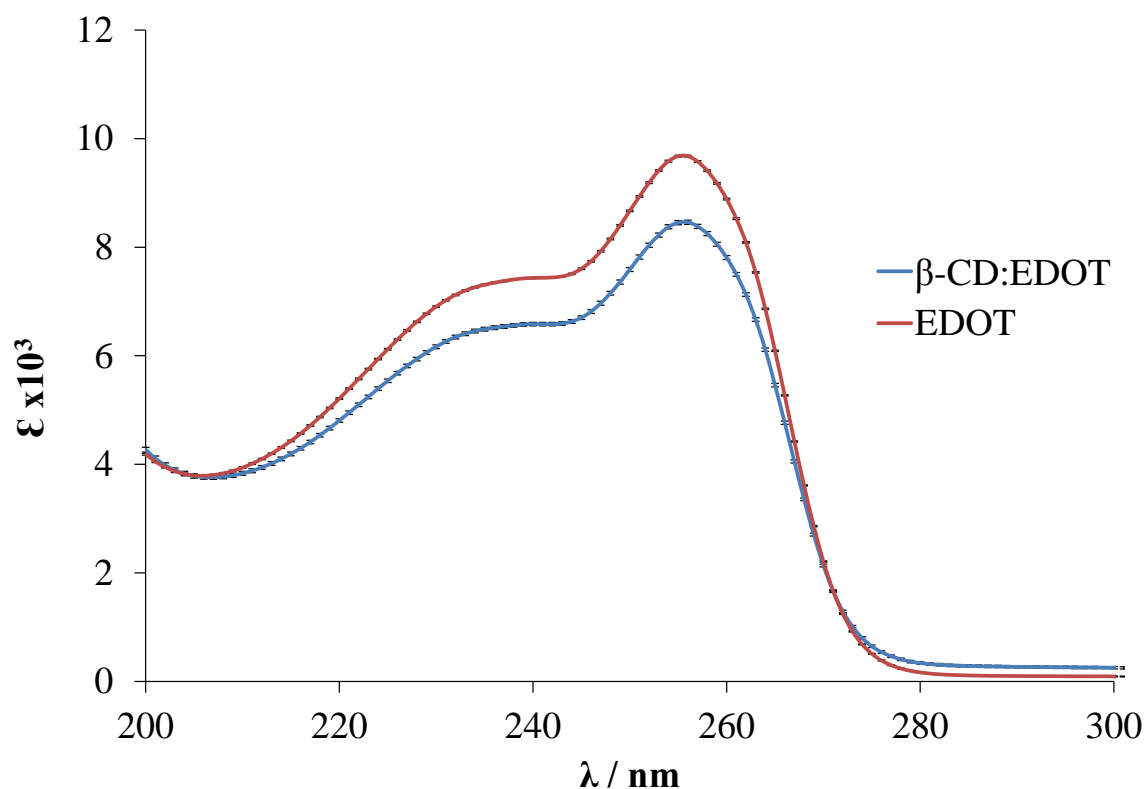
$\log K_f$	Desviación estándar	Suma de residuos al cuadrado
$3.962 \pm 0.024$	0.003	0.013

Con este valor de constante de inclusión se construye el diagrama de distribución como función de  $p\beta\text{-CD}$  ( $-\log\beta\text{-CD}$ ) para conocer las concentración de  $\beta\text{-CD}$  donde se presenta el predominio del complejo de inclusión (ver Figura 26), la cual se obtiene para concentración de  $\beta\text{-CD}$  prácticamente por arriba de  $10^{-4}\text{M}$ .



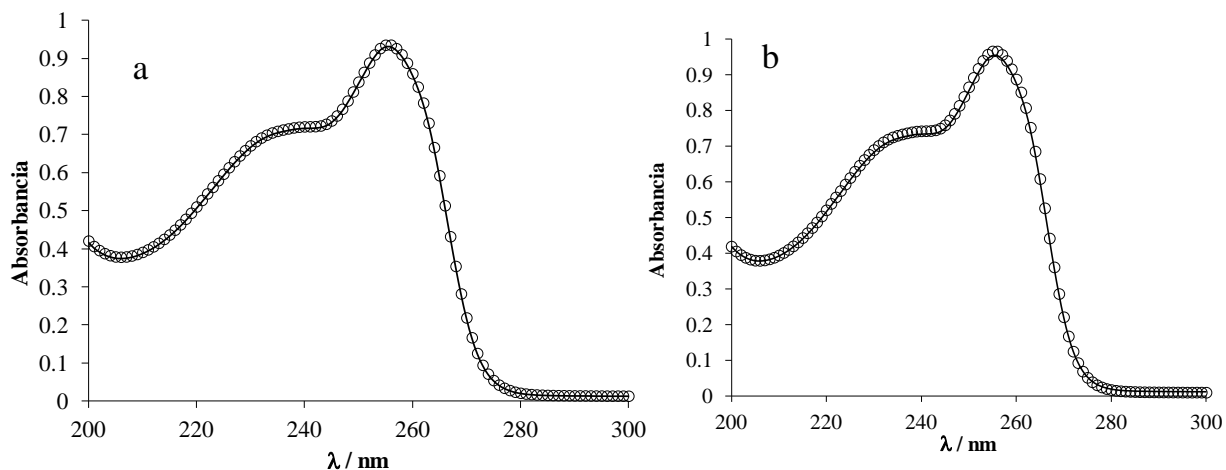
**Figura 26.** Diagrama de distribución para las especies del EDOT como función del  $p\beta\text{-CD}$ , construido con la constante de formación calculada por SQUAD.

En la Figura 27, se muestran los coeficientes de absorptividad molar ( $\epsilon$ ) obtenidos por medio del programa computacional SQUAD, para cada una de las especies (EDOT y  $\beta\text{-CD-EDOT}$ ) obtenidas de SQUAD, donde claramente se pueden observar que son diferentes para cada especie. También se muestran las desviaciones estándar de cada uno de los valores, las cuales son tan pequeñas que casi son imperceptibles.



**Figura 27** Coeficientes de absortividad calculados por SQUAD

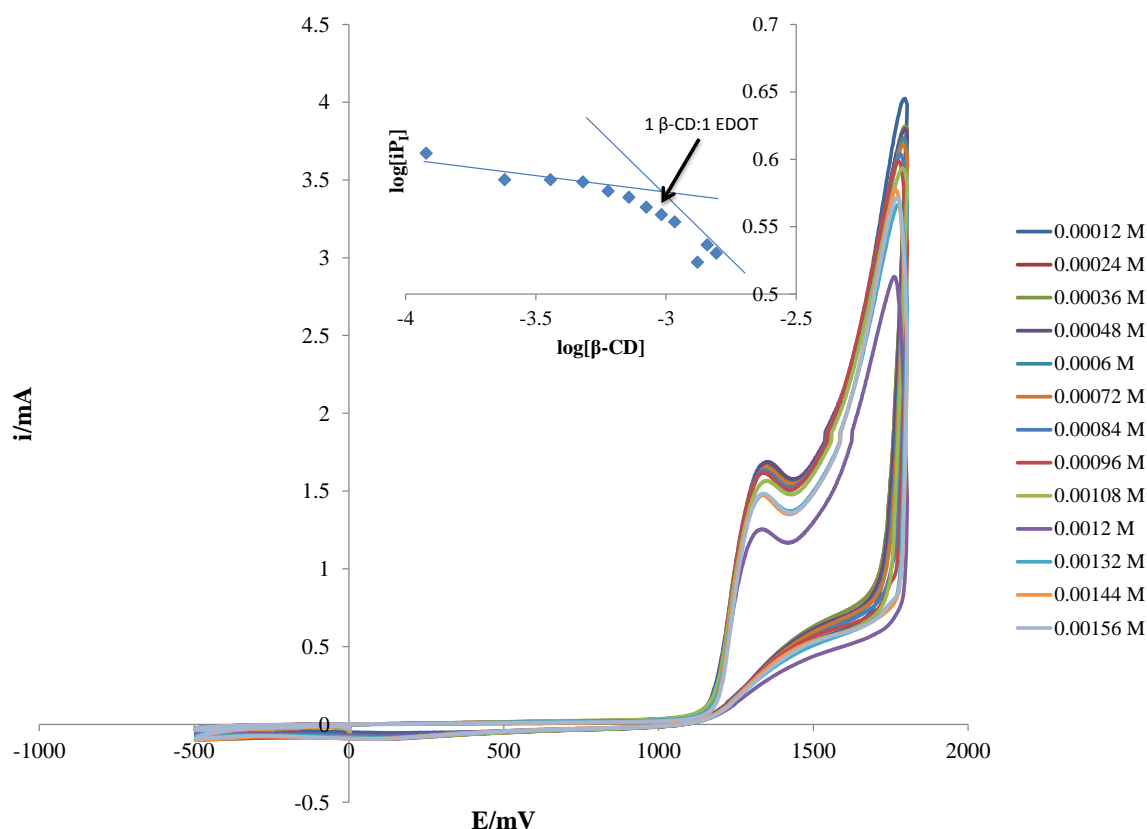
Con los valores proporcionados por SQUAD (constante de inclusión y coeficientes de absortividad), se obtiene el espectro de absorción correspondiente para cada  $p\beta\text{-CD}_{\text{calculada}}$ . En la Figura 28 (línea) se muestran los espectros para dos valores de  $p\beta\text{-CD}_{\text{calculada}}$ , la cual se compara con el espectro obtenido experimentalmente correspondiente (o), obteniéndose un buen ajuste, lo que indica que esta constante reproduce exactamente los espectros de absorción obtenidos experimentalmente.



**Figura 28.** Comparación de los espectros de absorción obtenidos experimentalmente (○) y teóricamente (—) a valores de pβ-CD de a) pβCD<sub>total</sub> = 3.20 y pβ-CD<sub>calculado</sub> = 3.28 y b) pβ-CD<sub>total</sub> = 4.10 y pβ-CD<sub>calculado</sub> = 4.39.

Otro método que podría corroborar la formación del complejo de inclusión es observar un cambio en la propiedad a diferentes concentraciones de β-CD, en este sentido se realizan los voltamperogramas cíclicos del EDOT a diferentes concentraciones de β-CD, estos voltamperogramas se muestran en la Figura 29, (primer ciclo). Se obtiene los dos picos de oxidación, P<sub>I</sub> y P<sub>II</sub>, al ir aumentando la concentración de β-CD en el sistema ambos picos disminuye su corriente.

El inserto de la Figura 29 se muestra el log  $i_p$  vs log [βCD], en donde se nota dos pendientes, la intercepción es cuando se tiene la relación para 1:1 de EDOT-β-CD lo que sugiere que por una molécula de EDOT hay una de β-CD.



**Figura 29.** Voltamperogramas cíclicos (primer ciclo) obtenidos del en sistema CV / 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 0.001 M EDOT. En todos los caso el barrido de potencial inició en -500 mV en dirección anódica a diferentes velocidades de barrido indicadas en la Figura. El recuadro muestra la variación de la corriente del primer pico anódico ( $i_{P1}$ ) como una función de la velocidad de barrido. La línea continua es la resultante de la regresión lineal de los datos experimentales.

## Capítulo IV Electropolimerización del PEDOT a partir del complejo de inclusión EDOT- $\beta$ -CD en el sistema:

CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , 0.01M  $\beta$ -CD

### 4.1 Desarrollo experimental

#### 4.1.1 Reactivos

Las disoluciones acuosas se obtuvieron a partir de: 0.01 M de EDOT (Sigma-Aldrich, pureza 97, 0.01 M  $\beta$ -CD es grado analítico (Sigma-Aldrich), 0.1 M  $\text{HClO}_4$  (Sigma-Aldrich, pureza 70%). Las disoluciones se prepararon en agua desionizada  $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$ , obtenida en un equipo Milli-Q millipore.

#### 4.1.2 Aparatos y equipos

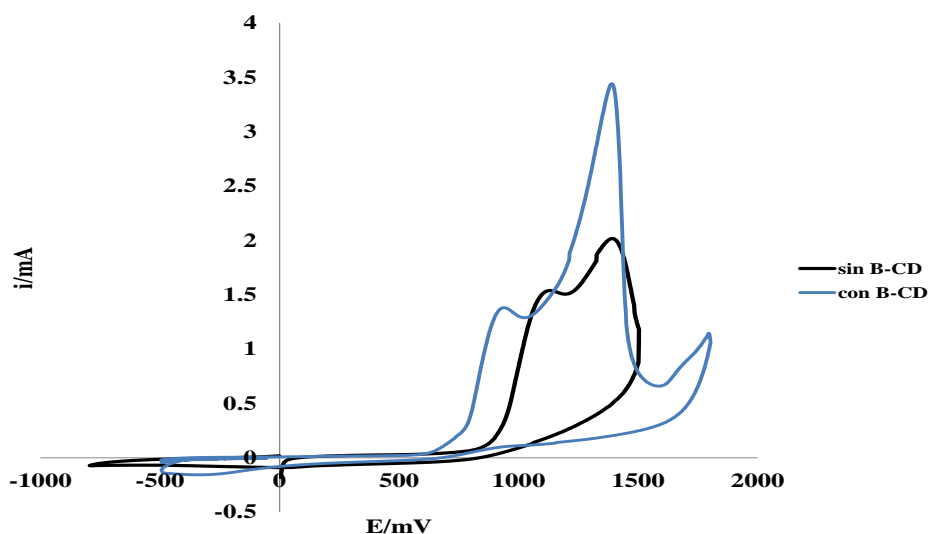
La electropolimerización de EDOT sobre carbón vítreo (CV) se llevó a cabo en una celda convencional de tres electrodos con una disolución acuosa de 0.01 M de EDOT con 0.1 M  $\text{HClO}_4$  como electrolito soporte.

Para la celda electroquímica se empleó un electrodo CV con un área de  $0.196 \text{ cm}^2$  como electrodo de trabajo, como contraelectrodo (CE) se utilizó un alambre de platino con área expuesta mayor a la del ET y como electrodo de referencia (ER) un electrodo de Ag/AgCl al cual los potenciales se encuentran referidos. El potencial del electrodo de trabajo se controló en un potenciostato-galvanostato VersaStat modelo AMETEK, acoplado a una PC usa VersaStudio software de XP, lo que permite el control experimental y la adquisición de datos. Posteriormente se fue variando la velocidad de rotación del electrodo.

### 4.2. Resultados

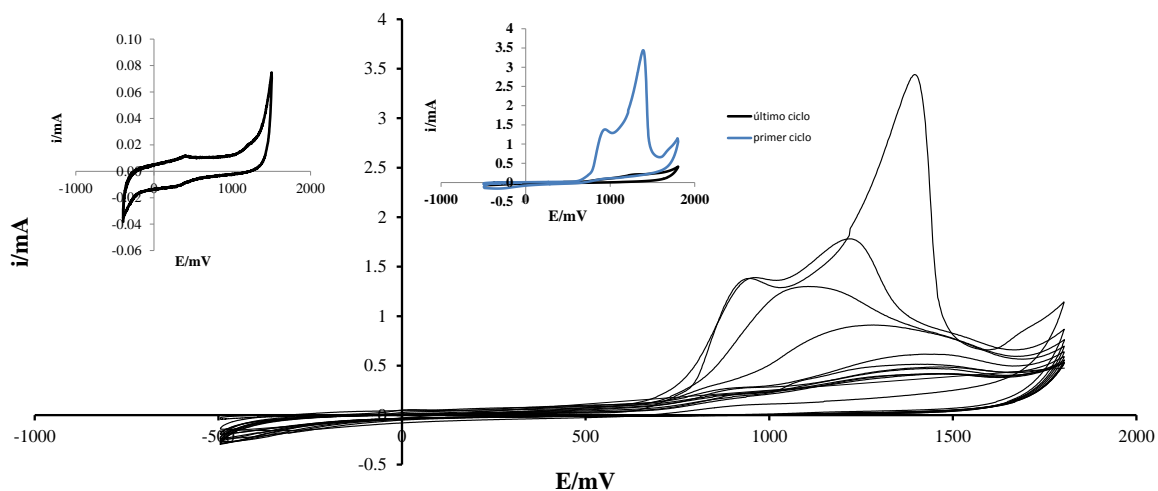
#### 4.2.1 Estudio potenciodinámico

Para este sistema el EDOT se prepara en una disolución de 0.001 M  $\beta$ -CD y se registra el voltamperogramas cíclico, mostrado en la Figura 30 (línea azul), así mismo para comparar se muestra el voltamperograma para el EDOT sin  $\beta$ -CD. Se puede notar que en presencia de  $\beta$ -CD el potencial del  $P_1$  del EDOT se desplaza 200 mV hacia potenciales menores y que la  $i_p$  (corriente de pico) disminuye  $0.15 \mu\text{A}$ , lo que indica que se favorece energéticamente este proceso de oxidación. El PII, se mantiene en 1500mV para ambos casos; sin embargo, su corriente de pico se incrementa casi al doble de su valor en ausencia de  $\beta$ -CD. Este comportamiento indicaría la posible formación de un complejo de inclusión entre el EDOT y la  $\beta$ -CD.



**Figura 30.** Comparación de voltamperogramas cíclicos (primer ciclos) obtenidos en el sistema CV / 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 0.01 M EDOT con diferentes concentraciones de  $\beta$ -CD 0 M (línea negra) y 0.001 M (línea azul). En los dos casos el barrido de potencial comenzó en -0.8 V en dirección anódica a una velocidad de 100 mVs<sup>-1</sup>.

Posteriormente, se procedió a crecer el polímero en esta misma disolución, ver Figura 31 sin embargo, la presencia de  $\beta$ -CD inhibe la formación electroquímica de PEDOT ya que al hacer barridos consecutivos la corriente de oxidación comienza a disminuir con el número de ciclos, lo que indicaría la formación de una especie no conductora, esto se ve claramente en la Figura 31, donde se muestra el primer y último ciclo, esto corrobora que se forma el complejo de inclusión entre las dos moléculas, ya que al estar incluida el EDOT dentro de la cavidad de  $\beta$ -CD inhibiría la oxidación y polimerización de éste.



**Figura 31.** Voltamperogramas cíclicos (20 ciclos) obtenidos en el sistema CV / 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 0.01 M EDOT, 0.001 M  $\beta$ -CD. En todos los casos el barrido de potencial comenzó en -0.5 V, en dirección anódica a una velocidad de 100 mVs<sup>-1</sup>. La grafica superior (derecho) muestra los voltamperogramas correspondientes al primer (color negro) y último (color azul) ciclo. Voltamperograma de 0.01 M  $\beta$ -CD. (Izquierdo)

#### 4.2.2 Estudio potencioestático

Se propone representar a la densidad de corriente total ( $j_{total}(t)$ ) del proceso de electropolimerización de PEDOT sobre el electrodo de CV en presencia de  $\beta$ -CD de acuerdo al modelo propuesto por Palomar Pardavé et al. [40], Implica la presencia simultánea de una nucleación 2D instantánea y progresiva limitadas por la difusión

$$J_{total}(t) = J_{ad}(t) + J_{2D-LI}(t) \quad (IV.1)$$

La primera contribución está dada por:

$$J_{ad}(t) = k_1 e^{-k_2 t} \quad (IV.2)$$

Donde  $t$  es el tiempo de perturbación  $k_1 = E/R_s$ ,  $k_2 = 1/R_s C$

Posteriormente están involucrados dos procesos de nucleación

$$J_{2D-LI}(t) = J_{2Di-LI}(t) + J_{2Dp-LI}(t) \quad (IV.3)$$

El primero una nucleación 2D instantánea

$$J_{2Di-LI}(t) = P_1 t e^{-P_2 t^2} \quad (IV.4)$$

Con

$$P_1 = \frac{2\pi z F M h A N_0 k g^2}{\rho} \quad (IV.5)$$

$$P_2 = \frac{\pi M^2 N_0 k g^2}{\rho^2} \quad (IV.6)$$

El segundo corresponde una nucleación 2D progresiva

$$J_{2Dp-LI}(t) = P_3 t^2 e^{-P_4 t^2} \quad (IV.7)$$

Los parámetros definidos

$$P_3 = \frac{\pi z F M h A N_0 k g^2}{\rho} \quad (IV.8)$$

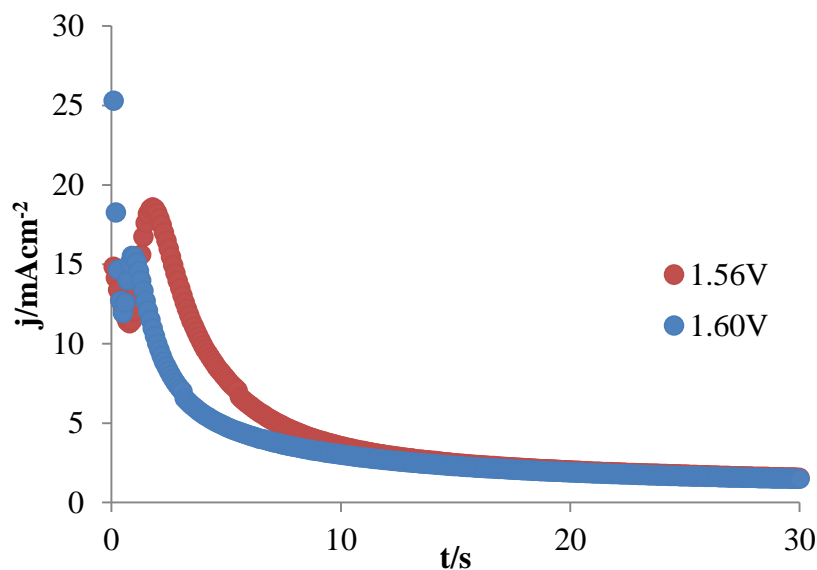
$$P_4 = \frac{\pi M^2 A N_0 k g^2}{3\rho^2} \quad (IV.9)$$

Partiendo de todos los procesos involucrados y los parámetros correspondientes para cada uno de ellos la ecuación queda del siguiente modo:

$$J_{total}(t) = k_1 e^{-k_2 t} + P_1 t e^{-P_2 t^2} + P_3 t^2 e^{-P_4 t^2} \quad (IV.10)$$

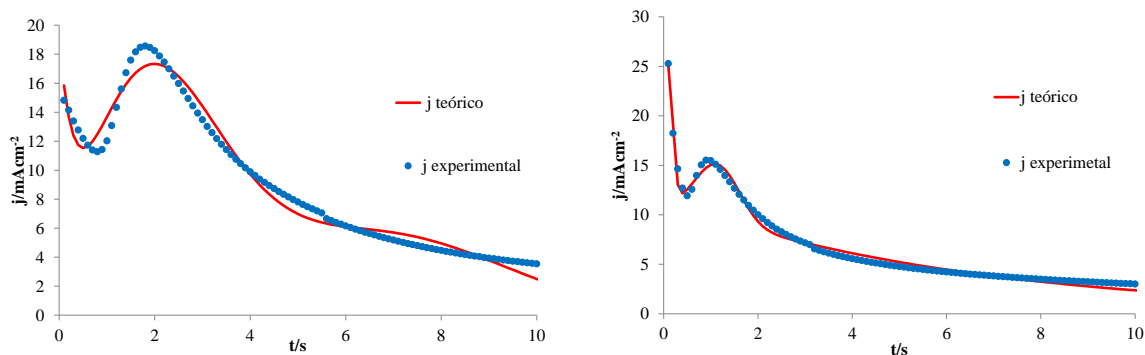
Donde  $J_{total}(t)$  es la densidad de corriente en función del tiempo,  $F$  es la constante de Faraday,  $E$  representa el potencial aplicado en todas las perturbaciones,  $R_s$  es la resistencia de la disolución,  $C$  la capacitancia de la doble capa,  $A$  es la velocidad de nucleación,  $Kg$  representa la constante de velocidad de crecimiento del núcleo ( $\text{molcm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ),  $M$  masa molecular,  $\rho$  la densidad de la especie depositada,  $h$  es la altura de la capa formada,  $N_0$  Densidad de número total de sitios activos disponibles para el proceso de nucleación sobre la superficie del sustrato.

La Figura 32 muestra dos transitorios potenciotáticos de corriente obtenidos durante la oxidación de EDOT en presencia  $\beta$ -CD estos se forman en los primeros 5 segundo, presentan formas muy similares a las encontradas y descrita para la formación de monocapas bidimensionales de cobre sobre nanopartículas de oro por Palomar Pardavé et al. [40], [15] por lo tanto fueron analizados con el formalismo teórico descrito en la ecuación (IV.10).



**Figura 32.** Transitorios potenciostáticos de corriente experimentales obtenidos en el sistema CV / 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 0.01 M EDOT, 0.001 M β-CD. Al imponer un salto de potencial desde -0.5 V hasta los indicados en la Figura.

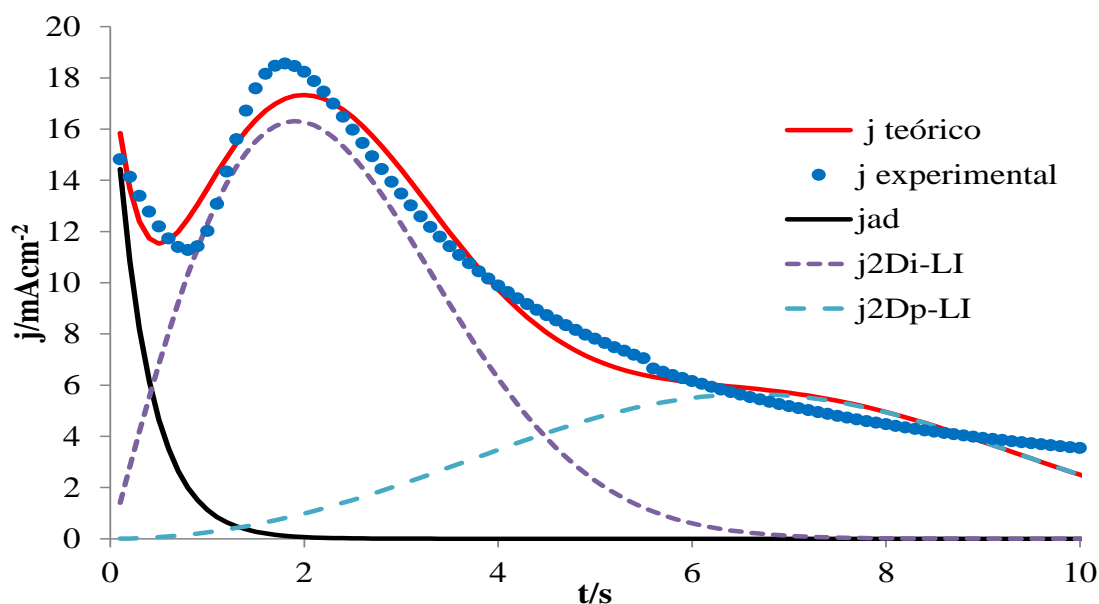
En la figura 33 se muestra que el modelo propuesto en la ecuación (IV.10) es capaz de describir en forma adecuada la evidencia experimental en todos los casos, el ajuste teórico se ajusta al experimental.



**Figura 33.** Comparación del transitorio potenciostático de corriente experimental obtenido a 1.57 y 1.60 V (puntos) y el teórico (línea roja) generado mediante el ajuste no lineal del modelo propuesto

A partir de la figura 34 es claro que la muestra las contribuciones para cada una de los procesos involucrados que conforman el modelo de nucleación y crecimiento empujado para el análisis experimental de los transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos bajo condiciones estáticas del sistema ECV / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 0.01M β-CD, las contribuciones son de procesos de adsorción, crecimiento bidimensional: instantáneo y progresivo limitados.





**Figura 34.** Se muestran las tres contibuciones a 1.57V, una que es controlada por una proceso de adsorción (línea sólida) y una nuclacion 2D instantánea (línea punteada morada) y una nuclación 2D progresiva (línea punteada azul).

Los mejores parametros de ajuste se muestran en la tabla IV 1, que incluyen  $k_1$  y  $k_2$  que corresponden con el proceso de adsorcion los parametros  $P_1$ ,  $P_2$  pertenecen al proceso de nucleación instantánea 2D y los parametros  $P_3$ ,  $P_4$  estan asociados con el proceso de nucleación progresiva 2D.

**Tabla IV 1.** Coordenadas máximas actuales y los parámetros de mejor ajuste obtenidos a través del acople no lineal de la ecuación a los transitorios experimentales mostrados en la figura 32.

E/V	$j_m/mAcm^{-2}$	$t_m/s$	$k_1/mAcm^{-2}$	$k_2/s^{-1}$	$P_1/Ccm^{-2}s^{-3}$	$P_2/s^{-3}$	$P_3/Ccm^{-2}s^{-3}$	$P_4/s^{-3}$
1.57	18.563	1.800	19.149	2.829	14.103	0.137	0.252	0.002
1.60	15.515	0.900	11.517	0.158	208.163	42.671	8.134	0.442

Es importante resaltar que de los parametros  $P_1$  y  $P_3$  es posible estimar la velocidad de nucleación (A) durante el proceso descrito por el modelo empleado, al ir aumentando el potencial tiende aumentar viceversa con lo que pasa con la densidad de carga.

**Tabla IV.2** velocidad de nucleación por sitio de núcleo activo y la densidad de carga correspondiente para los potenciales indicados.

E/V	$A/s^{-1}$	$Q/mAcm^{-2}$
1.57	0.03569334	89.0855981
1.6	0.07814782	78.7372481

# CAPÍTULO V Efecto de las condiciones hidrodinámicas en el electrodeposición de PEDOT a partir del complejo de inclusión EDOT- $\beta$ -CD en el sistema

CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 0.01 M  $\beta$ -CD

## 5.1 Desarrollo experimental

### 5.1.1 Reactivos

Las disoluciones acuosas se obtuvieron a partir de: 0.01 M de EDOT (Sigma-Aldrich, pureza 97%), 0.01 M  $\beta$ -CD es grado analítico (Sigma-Aldrich), 0.1 M HClO<sub>4</sub> (Sigma-Aldrich, pureza 70%). Las disoluciones se prepararon en agua desionizada 18.2 M $\Omega$ •cm<sup>-1</sup>, obtenida en un equipo Milli-Q millipore.

### 5.1.2 Aparatos y equipos

La electropolimerización de EDOT sobre carbón vítreo (CV) se llevó a cabo en una celda convencional de tres electrodos con una disolución acuosa de 0.01 M de EDOT con 0.1 M HClO<sub>4</sub> como electrolito soporte.

Para la celda electroquímica se empleó una punta de CV (de la marca PINE) acoplada a un controlador de electrodo de disco rotatorio (PINE Instrument company MSRXX) como electrodo de trabajo, como contraelectrodo (CE) se utilizó un alambre de platino con área expuesta mayor a la del ET y como electrodo de referencia (ER) un electrodo de Ag/AgCl al cual los potenciales se encuentran referidos. El potencial del electrodo de trabajo se controló en un potencióstato-galvanostato VersaStat modelo AMETEK, acoplado a una PC usa VersaStudio software de XP, lo que permite el control experimental y la adquisición de datos. Posteriormente se fue variando la velocidad de rotación del electrodo.

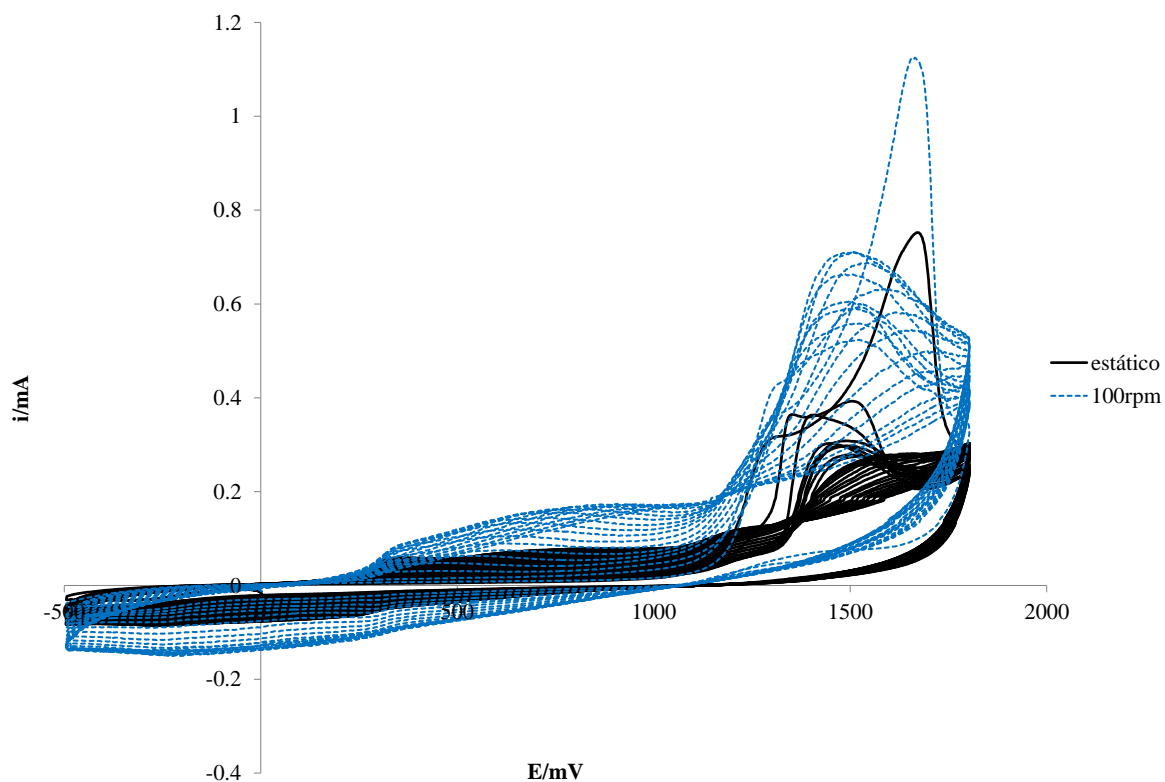
Caracterización del sistema

Para la caracterización por microscopia electrónica de barrido, se realizó en un microscopio electrónico de barrido FEI Nova-2000 nanolab de doble haz con ultra alto vacío.

## 5.2 Resultados

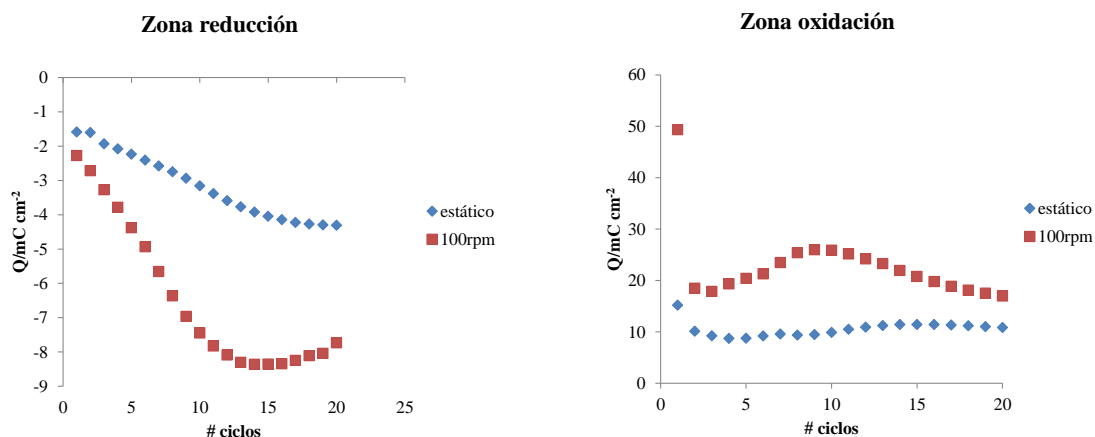
### 5.2.1 Estudio potenciodinámico

La variación de las condiciones hidrodinámicas influyen en el crecimiento del PEDOT en la superficie del electrodo de CV como se muestra en la figura 35 al cambiar la velocidad de rotación (100 rpm), los dos picos del primer ciclo bajo condiciones estáticas van decayendo al ir aumentando el número de ciclos, la zona de oxidación se desplaza cuando el sistema se encuentra 100 rpm hacia la derecha podemos observar que no se pasiva tan drásticamente a comparación cuando se encuentra a 0 rpm.



**Figura 35.** Comparación de voltamperogramas cíclicos estático (línea sólida) y a 100rpm (línea punteada) obtenidos en el sistema CV / 0.1 M HClO<sub>4</sub>, 0.01 M EDOT, β-CD 0.01 M. En los dos casos el barrido de potencial comenzó en -0.5 V en dirección anódica a una velocidad de 100 mVs<sup>-1</sup>.

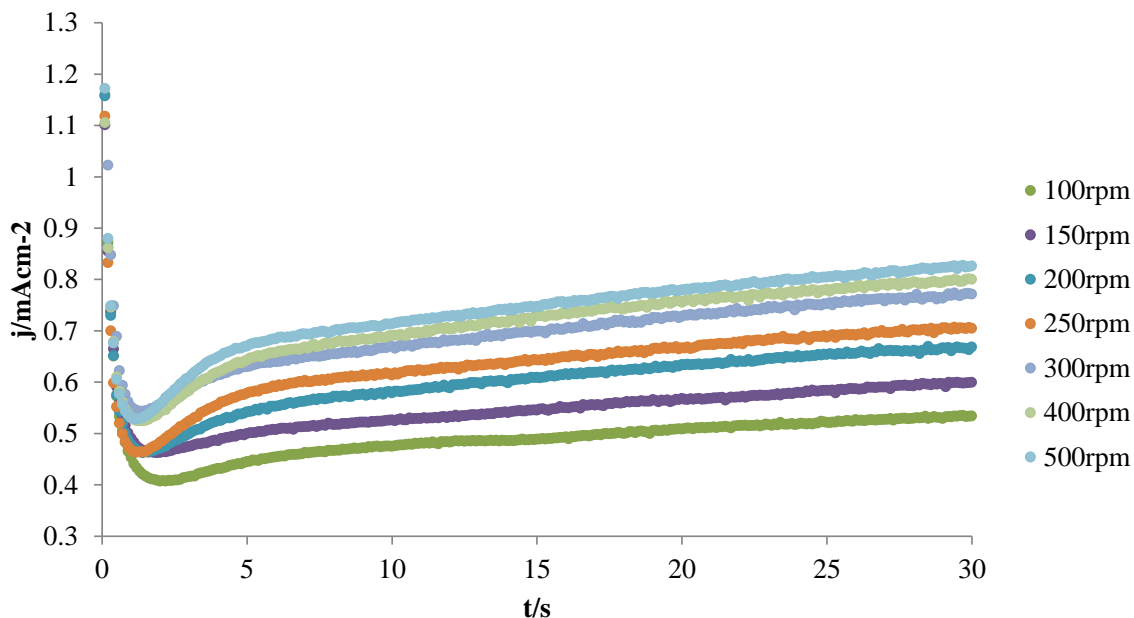
Posteriormente, al aumentar el número de ciclos de la voltamperometría cíclica la zona de oxidación aumenta más que la zona de reducción del EDOT como se puede observar en la figura 36 al encontrarse a 100 rpm la zona de oxidación tiene un aumento significativo, ya que en el primer ciclo la carga se encuentra en 49 mCcm<sup>-2</sup> que cuando el sistema se encuentra a 0 rpm donde del caimiento de corriente es rápida.



**Figura 36.** En ambos gráficos se muestra la variación de la densidad de carga ( $Q$ ) en la zona de oxidación (lado derecho) y la zona de reducción (lado izquierdo) asociada a los voltamperogramas en función número de ciclos.

### 5.2.2 Estudio potencioestático

A continuación se muestra la familia de transitorios potencioestáticos de corriente a 1.17 V (figura 37) a diferentes velocidades de rotación. Se observa estos transitorios incrementan su densidad de corriente con respecto al tiempo, se debe de establecer un modelo de nucleación y crecimiento que describa como sucede esto en la superficie de electrodo.



**Figura 37.** Familia de transitorio potencioestático de corriente para el complejo de inclusión de EDOT- $\beta$ -CD en el sistema CV/EDOT/ $\text{HClO}_4$ / $\beta$ -CD al imponer diferentes valores de  $\omega$  al electrodo como se indica en la Figura. En todos los casos el salto de potencial inició en -500 hasta 1700mV.

Para los transitorios potencioestáticos obtenidos en el sistema CV / 0.1 M  $\text{HClO}_4$ , 0.01 M EDOT, 0.01 M  $\beta$ -CD, se requirió de un modelo de nucleación y crecimiento, para su

descripción de en condiciones hidrodinámicas se describe a continuación el cual tiene dos contribuciones: un proceso de absorción y un crecimiento tridimensional limitado por la convección forzada [30, 31]

$$J_{total}(t) = j_{ad}(t) + j_{3D-FC}(t) \quad (V.1)$$

$$j_{ad} = k_1 e^{-k_2 t} \quad (V.2)$$

Donde t es el tiempo de perturbación  $k_1 = E/R_s$ ,  $k_2 = 1/R_s C$

$$j_{3D-FC} = C \left( 1 - e^{\left\{ -Bt^{\frac{1}{2}} \left( 1 - e^{-At} \left[ 1 + \frac{At}{3} + \frac{(At)^2}{10} + \frac{(At)^3}{42} + \dots \right] \right) \right\}} \right) \quad (V.3)$$

Parámetros que conforman el modelo

$$C = zFc \frac{D}{\delta} \quad (V.4)$$

$$B = 2\sqrt{2}\pi \left( \frac{Mc}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} \delta N_o \quad (V.5)$$

El grosor de la capa de difusión se puede obtener de acuerdo a la ecuación propuesta de Levich [3]

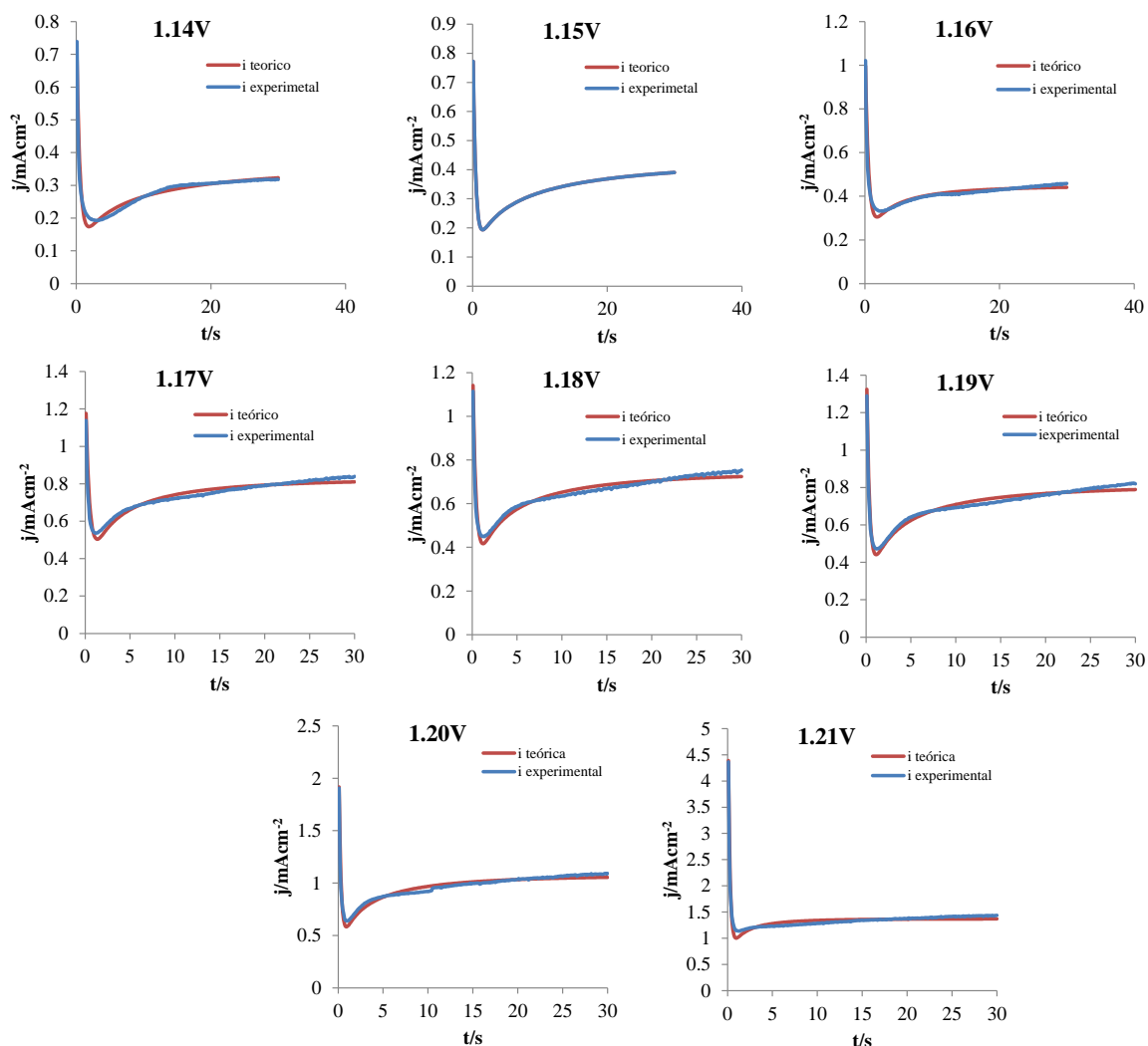
$$\delta = D^{\frac{1}{3}} \nu^{\frac{-1}{6}} \omega^{\frac{-1}{2}} \quad (V.6)$$

Modelo propuesto:

$$J_{total}(t) = k_1 \exp(-k_2 t) + C \left( 1 - \exp^{\left\{ -Bt^{\frac{1}{2}} \left( 1 - \exp^{-At} \left[ 1 + \frac{At}{3} + \frac{(At)^2}{10} + \frac{(At)^3}{42} \right] \right) \right\}} \right) \quad (V.7)$$

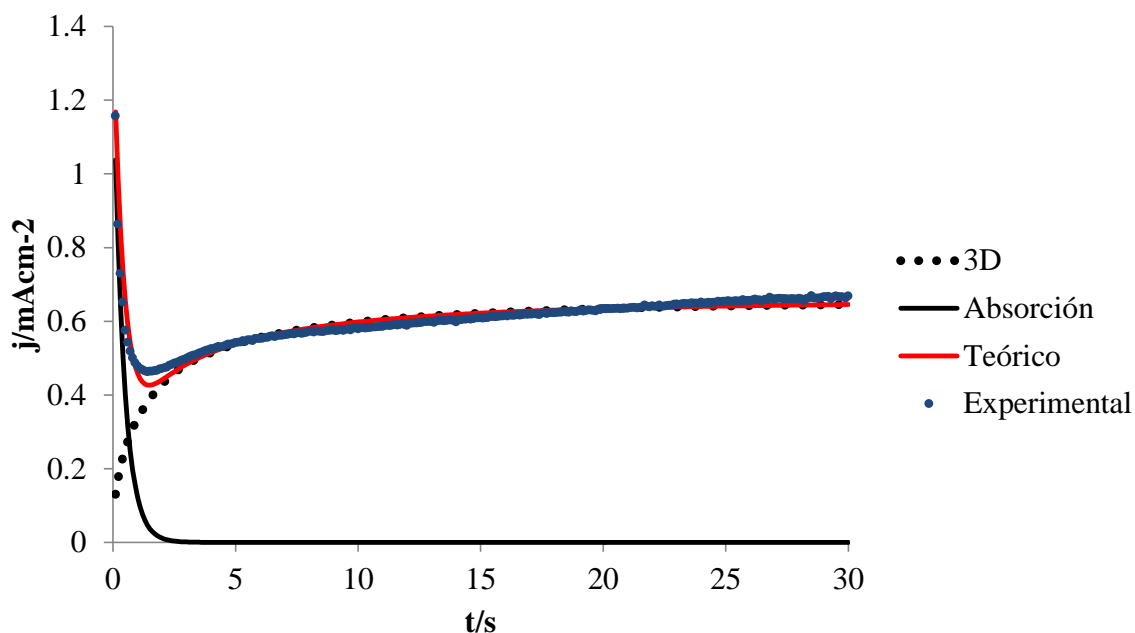
Donde F es la constante de Faraday, E representa el potencial aplicado en todas las perturbaciones,  $R_s$  es la resistencia de la disolución, C la capacitancia de la doble capa, A es la velocidad de nucleación, M masa molecular,  $\rho$  la densidad de la especie depositada,  $N_o$  densidad de número total de sitios activos disponibles para el proceso de nucleación sobre la superficie del sustrato,  $\delta$  es el grosor de la capa de difusión, A la velocidad de nucleación por sitio activo,  $\nu$  viscosidad cinemática del  $H_2O$   $cm^2 s^{-1}$

En la figura 38, se observa la familia de transitorios potencioestáticos a 450 rpm del sistema CV / 0.01 M EDOT, 0.1 M  $HClO_4$ , 0.01M  $\beta$ -CD comparados con el transitorio teórico obtenidos de modelo empleado (ecuación V.7) que se ajusta al experimental.



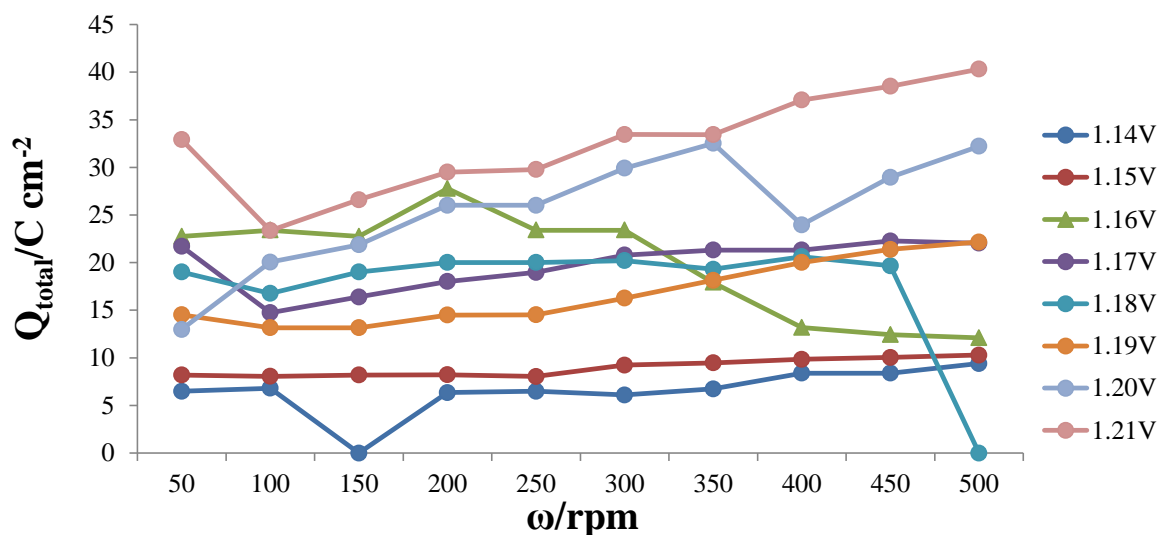
**Figura 38.** Ajuste no lineal del modelo de Compton para el transitorio potenciostáticos de corriente a 450 rpm a diferentes potenciales en el sistema CV/ EDOT/ $\text{HClO}_4/\beta\text{-CD}$  con la ecuación V.7.

La figura 39 muestra el transitorio experimental de corriente obtenido a un potencial de 1700 mV bajo 200 rpm y el transitorio teórico generado mediante un ajuste no lineal del modelo propuesto en la ecuación (V.7). Se puede observar que el ajuste es capaz de describir en forma adecuada los datos experimentales obtenidos durante la formación anódica de la película de PEDOT, sobre CV.



**Figura 39.** Ajuste no lineal del transitorio potenciostático de corriente con la ec.8. Se muestran las dos contribuciones a 200 rpm una que es controlada por una proceso de adsorción (línea sólida) y una nucleación 3D (línea punteada).

Es importante notar que la carga ( $Q$ ) de cada transitorio aumenta conforme el potencial aplicado es más positivo; sin embargo, el máximo de la carga es alcanzado al potencial de 1.21V como se puede observa en la figura 40.



**Figura 40.** Densidades de carga ( $Q$ ) calculadas para cada transitorio en el sistema CV/ EDOT/ $\text{HClO}_4/\beta\text{-CD}$  para los diferentes potenciales mostrados con una variación de velocidades de rotación

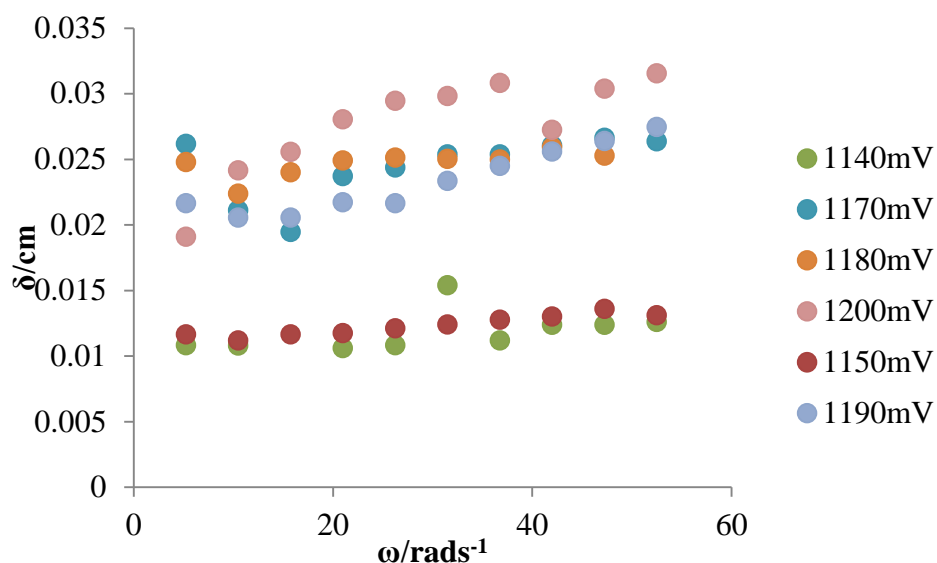
La tabla V.1 se muestra la velocidad de nucleación obtenida de parámetro A que al ir aumentando el potencial está es proporcional.

**Tabla V.1** Parámetros obtenidos para la velocidad de rotación de 450rpm a diferentes potenciales

	1140mV	1150mV	1160mV	1170mV	1180mV	1190mV	1200mV	1210mV
$A/s^{-1}$	4.024	5.167	3.795	4.302	5.309	6.028	7.973	8.404
$B/cm^{-2}s^{-2}$	0.432	0.434	0.759	0.720	0.663	0.656	0.730	1.213
$C/Acm^2$	0.356	0.430	0.448	0.826	0.744	0.811	1.075	1.370
$k_1/mAcm^{-2}$	0.783	0.933	1.122	1.297	1.347	1.632	2.622	6.504
$k_2/s^{-1}$	2.007	2.558	2.100	2.383	2.831	3.176	4.218	4.861

Parte primordial de realizar un estudio potenciostático es el de obtener parámetros cinéticos importantes como  $A$ ,  $N_0$ ,  $D_0$ , y  $\delta$ , los cuales se obtienen de forma estándar a partir del análisis de los transitorios, en este caso a partir del ajuste no lineal del modelo teórico de electropolimerización propuesto por la ecuación (V.8).

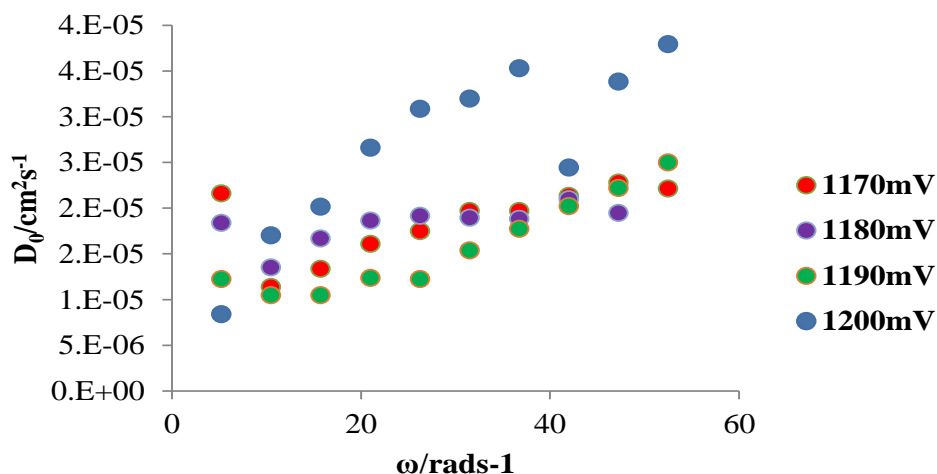
A continuación se muestran los gráficos correspondientes a los parámetros cinéticos de acuerdo a la velocidad angular suministrada al sistema. Se muestra en la figura 41 la variación del grosor de la capa de difusión considerando la variación de la velocidad angular suministrada mediante el electrodo de disco rotario. Se evidencia que conforme aumenta la velocidad angular el grosor de la capa de difusión aumenta, para posteriormente mantenerse constante a velocidades angulares bajas.



**Figura 41.** Comparación del grosor de la capa de difusión en la función de la velocidad angular, obtenidos a partir de los parámetros de los ajustes no lineales de la ecuación (V.7), a diferentes potenciales.

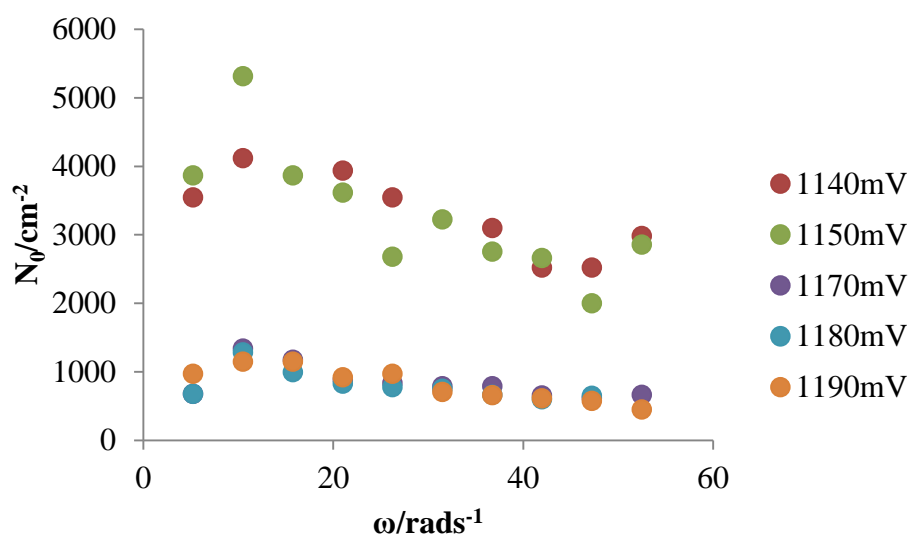


En la figura 42 se muestra la comparación de los resultados obtenidos, para el coeficiente de difusión. Con un promedio de  $1.94 \times 10^{-5}$ , en la literatura no hay reporte en el que cuantifiquen el valor del coeficiente de difusión.



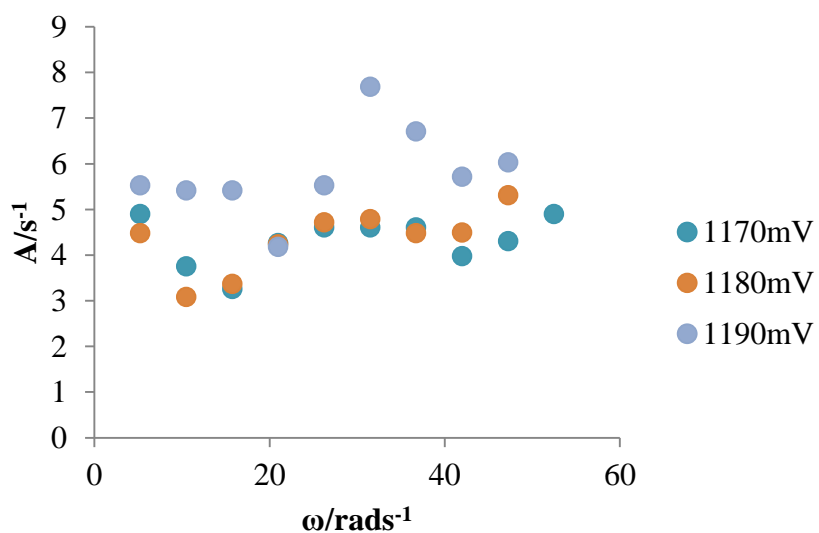
**Figura 42.** Comparación del coeficiente de difusión en la función de la velocidad angular, obtenidos a partir de los parámetros de los ajustes no lineales de la ecuación (V.7), a diferentes potenciales.

La densidad numérica de sitios activos al ser un parámetro que depende de la disponibilidad de área sobre la superficie del electrodo, es de esperarse que al aumentar la velocidad angular, este, disminuya considerablemente hasta cierto valor en el cual prácticamente ya no hay cambio significativo, como se muestra en la figura 43, al ir aumentando la velocidad de rotación.



**Figura 43.** Comparación de la densidad numérica de sitios activos en función de la velocidad angular, obtenidos a partir de los parámetros de los ajustes no lineales de acuerdo a la ecuación (V.7).

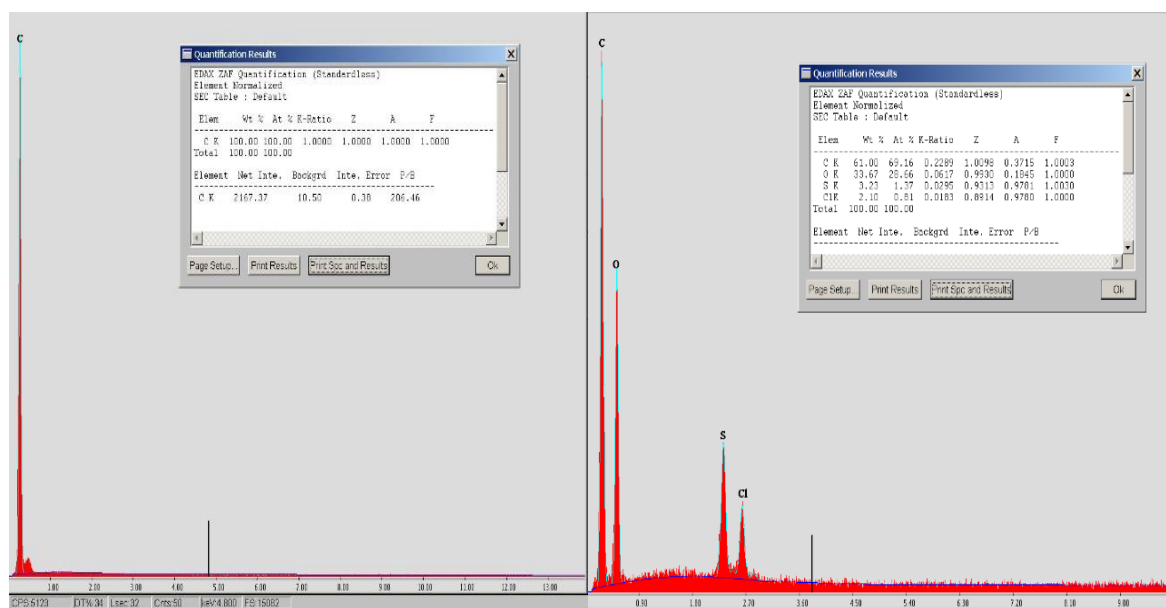
La velocidad de nucleación presenta un comportamiento peculiar, pues a bajas velocidades angulares se mantiene constante, seguido de un aumento hasta cierto valor para después de caer como se muestra la figura 44.



**Figura 44.** Velocidad de nucleación en función de la velocidad angular, obtenida a partir de los parámetros de los ajustes no lineales de acuerdo a la ecuación (V.7)

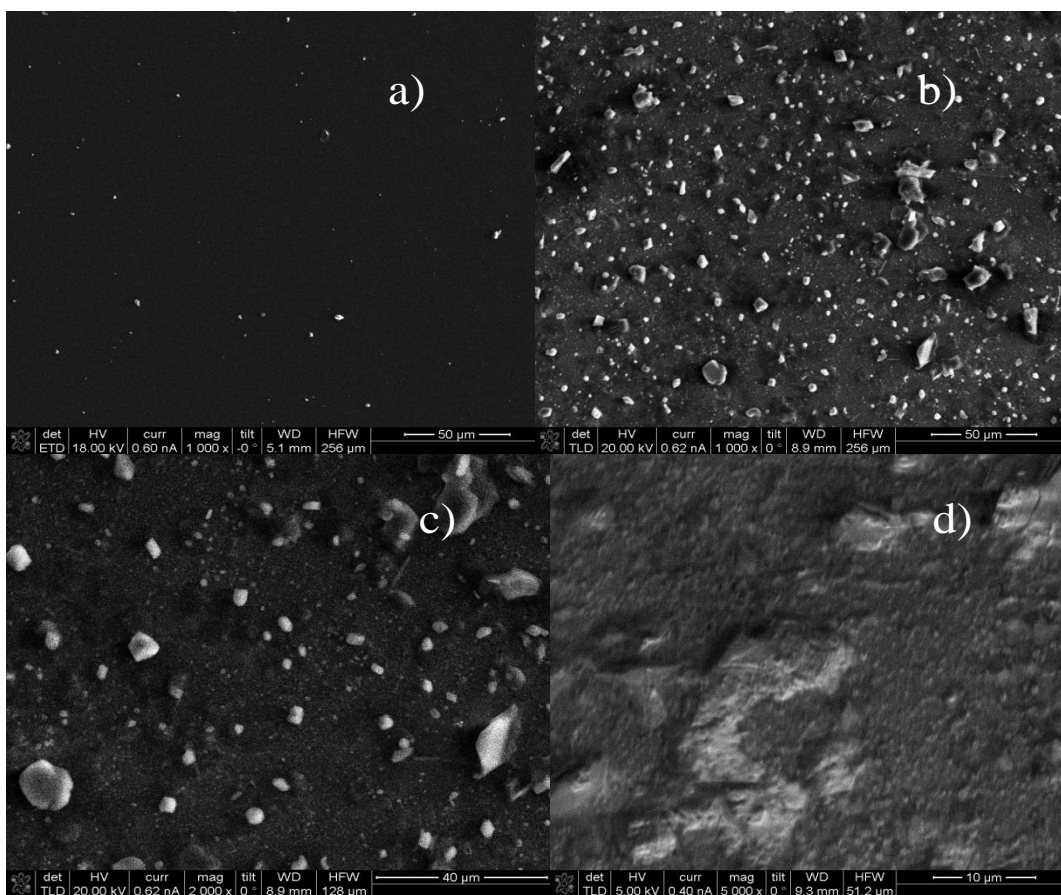
## 6. Caracterización por microscopia electrónica de barrido del PEDOT

Para la caracterización de la superficie del CV se realizó por medio de SEM, el análisis composicional que se muestra en la figura 45 del lado derecho encontramos la superficie libre de complejo solo se muestra C (100%) y del otro lado (derecho) se muestra la composición de la electropolimerización del PEDOT los elementos que se encuentran: O (33.67%), S (3.23%) indicándonos así la presencia de dicho polímero.



**Figura 45:** Análisis composicional por medio de SEM: superficie de CV limpia (izquierdo), deposición del complejo de inclusión PEDOT-  $\beta$ -CD obtenido de una cronoamperometría con un salto de potencial de -0.5 1.17 V a 250 rpm (derecho)

Como se muestra en la imágenes obtenidas por SEM, (figura 46) observamos la superficie del electrodo de trabajo CV sin modificar (a), las demás imágenes se observan aglomerados a diferentes magnitudes corroborando así la electropolimerización del PEDOT.



**Figura 46.** Imágenes SEM de la superficie de CV sin modificar (a), deposición del complejo de inclusión PEDOT-β-CD a diferentes magnitudes: 1000x (b), 2000x (c) y 5000x (c).

## Conclusiones Generales

- El proceso que presenta la polimerización de PEDOT está controlado por la difusión del sistema.
- Para condiciones de convección forzada se forma la película de PEDOT debido a la incorporación directa del monómero a la cadena polimérica, así mismo se planteó el mecanismo de polimerización, conforme al análisis de resultados transitorios potencioestáticos obtenidos.
- Se demostró que es posible aplicar los modelos de nucleación y crecimiento de nuevas fases electroquímicas, para analizar la síntesis del PEDOT durante su crecimiento potencioestático. La electropolimerización de las películas de PEDOT en los diferentes sistemas requirieron de diversos modelos de crecimiento y nucleación.
- EL complejo de inclusión formado por la  $\beta$ -CD y el EDOT tiene una relación 1:1. Además por primera vez se conoce la constante de inclusión entre EDOT-  $\beta$ -CD
- Se determinaron por primera vez el coeficiente de difusión de acuerdo a la forma parametrizada de los modelos empleados para el modelo en condiciones hidrostáticas e hidrodinámicas, teniendo un valor similar.

## Referencias

1. Castagnola, V., et al., *Morphology and conductivity of PEDOT layers produced by different electrochemical routes*. Synthetic Metals, 2014. **189**: p. 7-16.
2. Liu, K., et al., *Electropolymerization of high stable poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in ionic liquids and its potential applications in electrochemical capacitor*. Journal of Power Sources, 2008. **179**(2): p. 858-862.
3. Mukkabila, R., M. Deepa, and A.K. Srivastava, *Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)/nickel disulfide microspheres hybrid in energy storage and conversion cells*. RSC Advances, 2015. **5**(120): p. 99164-99178.
4. Wen, Y., et al., *Electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous micellar solution containing biocompatible amino acid-based surfactant*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2009. **634**(1): p. 49-58.
5. Pigani, L., et al., *Electropolymerisation of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous solutions*. Electrochemistry Communications, 2004. **6**(11): p. 1192-1198.
6. Schweiss, R., et al., *Electropolymerization of ethylene dioxythiophene (EDOT) in micellar aqueous solutions studied by electrochemical quartz crystal microbalance and surface plasmon resonance*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(14): p. 2849-2856.
7. Wu, L., et al., *Fabrication of nanostructured PEDOT clusters using  $\beta$ -cyclodextrin as substrate and applied for simultaneous determination of hyperoside and shikonin*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2015. **482**: p. 203-212.
8. Vasantha, V.S., R. Thangamuthu, and S.-M. Chen, *Electrochemical Polymerization of 3,4-Ethylenedioxythiophene from Aqueous Solution Containing Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin and the Electrocatalytic Behavior of Modified Electrode Towards Oxidation of Sulfur Oxoanions and Nitrite*. Electroanalysis, 2008. **20**(16): p. 1754-1759.
9. Fan, B., X. Mei, and J. Ouyang, *Significant conductivity enhancement of conductive poly (3, 4-ethylenedioxythiophene): poly (styrenesulfonate) films by adding anionic surfactants into polymer solution*. 2008.
10. Pigani, L., et al., *Electropolymerisation of 3, 4-ethylenedioxythiophene in aqueous solutions*. Electrochemistry Communications, 2004. **6**(11): p. 1192-1198.
11. Asami, R., M. Atobe, and T. Fuchigami, *Electropolymerization of an immiscible monomer in aqueous electrolytes using acoustic emulsification*. Journal of the American Chemical Society, 2005. **127**(38): p. 13160-13161.
12. de Química, D., *La modelización molecular como herramienta para el diseño de nuevos polímeros conductores*. Polimeros: Ciencia e tecnología, 2005. **15**(4): p. 239-244.
13. Otero, T.F., *Polímeros conductores: síntesis, propiedades y aplicaciones electroquímicas*. Revista Iberoamericana de polímeros, 2003. **4**(4): p. 1.
14. Chiang, C.K., et al., *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*. Physical Review Letters, 1977. **39**(17): p. 1098-1101.
15. Aldana-González, J., et al., *Electrochemical quantification of the electro-active surface area of Au nanoparticles supported onto an ITO electrode by means of Cu upd*. Electrochemistry Communications, 2015. **56**: p. 70-74.

16. Brédas, J., et al., *Highly conducting polyparaphenylene, polypyrrole, and polythiophene chains: An ab initio study of the geometry and electronic-structure modifications upon doping*. Physical Review B, 1984. **29**(12): p. 6761.
17. Du, X. and Z. Wang, *Effects of polymerization potential on the properties of electrosynthesized PEDOT films*. Electrochimica Acta, 2003. **48**(12): p. 1713-1717.
18. Casanovas, J., et al., *La modelización molecular como herramienta para el diseño de nuevos polímeros conductores*. Polímeros: Ciencia e tecnología, 2005. **15**(4): p. 239-244.
19. Méndez, H., et al., *Fabricación Y Caracterización Eléctrica De Diodos Orgánicos Emisores De Luz (OLEDs)*. Revista Colombiana de Física, 2010. **42**(3).
20. Nasybulin, E., et al., *Effect of solubilizing agent on properties of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) electrodeposited from aqueous solution*. Electrochimica Acta, 2012. **78**: p. 638-643.
21. Vasantha, V.S. and K.L.N. Phani, *Effect of hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin on the electrochemical oxidation and polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. **520**(1-2): p. 79-88.
22. Tamburri, E., et al., *Growth mechanisms, morphology, and electroactivity of PEDOT layers produced by electrochemical routes in aqueous medium*. Synthetic Metals, 2009. **159**(5-6): p. 406-414.
23. Bard, A.J., et al., *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Vol. 2. 1980: Wiley New York.
24. Pardilla, J.A., *Síntesis y caracterización de polímeros conductores basados en anilinas sustituidas y su aplicación en electrocatálisis*. 2008: Taller Digital.
25. Scharifker, B.R. and D.J. Fermín, *The role of intermediates in solution in the initial stages of electrodeposition of polypyrrole*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1994. **365**(1): p. 35-39.
26. Cobos-Murcia, J.A., et al., *Electrochemical polymerisation of 5-amino-1,10-phenanthroline onto different substrates. Experimental and theoretical study*. Polymer, 2005. **46**(21): p. 9053-9063.
27. Garfias-García, E., et al., *Mechanism and kinetics of the electrochemical formation of polypyrrole under forced convection conditions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2008. **613**(1): p. 67-79.
28. Aldana-González, J., et al., *Estudio teórico y experimental de la nucleación y crecimiento (3D) de nuevas fases limitada por la difusión sobre la superficie de un electrodo bajo condiciones hidrodinámicas controladas*.
29. Muñoz, E., et al., *Electropolymerization of aniline on polyaniline-modified electrodes under hydrodynamic conditions*. Electrochimica Acta, 2007. **52**(14): p. 4778-4783.
30. Hyde, M.E. and R.G. Compton, *Theoretical and experimental aspects of electrodeposition under hydrodynamic conditions*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2005. **581**(2): p. 224-230.
31. Hyde, M.E., O.V. Klymenko, and R.G. Compton, *The theory of electrodeposition in the presence of forced convection:: Transport controlled nucleation of hemispheres*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. **534**(1): p. 13-17.
32. Kannan, B., et al., *The electrochemical growth of highly conductive single PEDOT (conducting polymer):BMIPF6 (ionic liquid) nanowires*. Journal of Materials Chemistry, 2012. **22**(35): p. 18132-18135.

33. PALMA-CANDO, A., M. RIVERA-HERNÁNDEZ, and B. FRONTANA-URIBE, *Electrodepósitos de Poli-3, 4-etilendioxitiofeno sobre electrodos transparentes de Oxido de Indio y Estaño. Control del Espesor y Morfología.*
34. Zhou, C., et al., *Electrodeposited PEDOT films on ITO with a flower-like hierarchical structure.* Synthetic Metals, 2010. **160**(15–16): p. 1636-1641.
35. Wang, X.J. and K.Y. Wong, *Effects of a base coating used for electropolymerization of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) on indium tin oxide electrode.* Thin Solid Films, 2006. **515**(4): p. 1573-1578.
36. Gao, M., et al., *Effect of electropolymerization time on the performance of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) counter electrode for dye-sensitized solar cells.* Applied Surface Science, 2014. **289**: p. 145-149.
37. Bongo, M., et al., *PEDOT:gelatin composites mediate brain endothelial cell adhesion.* Journal of Materials Chemistry B, 2013. **1**(31): p. 3860-3867.
38. Álvarez-Romero, G.A., et al., *Electrochemical and AFM characterization of the electropolymerization of pyrrole over a graphite–epoxy resin solid composite electrode, in the presence of different anions.* Applied Surface Science, 2006. **252**(16): p. 5783-5792.
39. Scharifker, B. and G. Hills, *Theoretical and experimental studies of multiple nucleation.* Electrochimica Acta, 1983. **28**(7): p. 879-889.
40. Palomar-Pardavé, M., et al., *Influence of the substrate's surface structure on the mechanism and kinetics of the electrochemical UPD formation of a copper monolayer on gold.* Electrochimica Acta, 2011. **56**(27): p. 10083-10092.



## **Perspectivas a futuro**

En base a los resultados presentados hasta el momento y retomando el planteamiento inicial de la tesis, determinar los mecanismos y cinética de formación electroquímica de PEDOT. Existen varios aspectos por continuar:

- Establecer un mecanismo de formación del PEDOT para cada una de las diferentes condiciones.
- Estudiar la conductividad de la película de PEDOT por técnicas electroquímicas: impedancia electroquímica
- Planear el desarrollo de un biosensor de EDOT
- Estudiar la resistencia a la corrosión que presentan las películas de PEDOT